

**AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE  
RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE FIQUE Y CAÑA DE AZÚCAR, CON  
POTENCIAL APLICACIÓN EN REFORZAMIENTO DE POLÍMEROS  
TERMOPLÁSTICOS**

**HECTOR MAURICIO ESPITIA SIBAJA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
SEDE MEDELLÍN**

**2010**

**AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE  
RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE FIQUE Y CAÑA DE AZÚCAR, CON  
POTENCIAL APLICACIÓN EN REFORZAMIENTO DE POLÍMEROS  
TERMOPLÁSTICOS**

**HECTOR MAURICIO ESPITIA SIBAJA**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Magíster en Ciencias - Química

Director de Tesis

**ELIZABETH PABÓN GELVES**

Doctora en Química

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**SEDE MEDELLÍN**

**2010**

## DEDICATORIA

---

*A mis padres Ramón, Ana María y Fanny por apoyarme en todo para seguir adelante, a mis hermanos por su compañía, a Alejandra por darme fuerza todos los días y en especial a Luz por ser tan incondicional.*

## AGRADECIMIENTOS

---

Especial agradecimiento a mi directora Elizabeth Pabón Gelves por su excelente orientación en el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Raúl Quijada por su valiosa asesoría en el desarrollo de este trabajo y por acogerme en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Chile para poder lograr los objetivos propuestos.

Al profesor Alejandro Ramírez por compartirme su conocimiento y apoyo técnico.

A los profesores Claudia de la Cruz y Carlos Paucar, por sus valiosos aportes en la evaluación de la propuesta de investigación de este trabajo.

A mi compañero de estudio John Jairo Castañeda por brindarme su amistad y oportunos aportes.

A Luis Oviedo, Carlos García y Gustavo Hernández por su amistad en estos años de lucha.

A Jaime Alzate, Andrea Gil, Elkin Castaño y Juan Carlos Hernández, por su amistad y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Al grupo de investigación de Ciencia de Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por acogerme y permitir el alcance de las metas propuestas.

Al grupo de investigación de Fisicoquímica Orgánica por facilitarme la infraestructura necesaria para el desarrollo de este trabajo.

Al grupo de trabajo del Laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Chile, en especial a Paula Zapata por su hospitalidad y colaboración durante mi estadía en Santiago.

Al grupo de investigación de materiales cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín, por su colaboración.

Al personal de los laboratorios de Microscopía electrónica de transmisión de la Universidad Nacional de Colombia – sede Bogotá, Microscopia Electrónica Avanzada y Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín, por su apreciable colaboración y aporte a nuestro trabajo.

A la Facultad de Ciencias, a la Escuela de Química y a la Maestría en Ciencias- Química por brindarme su colaboración.

A la Dirección de Investigaciones Medellín, proyecto convocatoria Nacional de Investigaciones 2008, por la financiación proporcionada mediante el proyecto N° 2010100-7056 "Estudio de la obtención y aplicación de nano partículas en termoplásticos".

Al proyecto convocatoria Nacional de Investigaciones 2008, modalidad 6 (Apoyo a tesis de programas de posgrado) por la financiación proporcionada mediante el proyecto N° 2010100-7721 "Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos".

## PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN

---

Resultados parciales de esta investigación fueron divulgados en el evento:

- Congreso Iberoamericano de Química. SQP. En: Cusco, Perú. 13 al 17 de Octubre de 2008.

Resultados parciales de esta investigación se publicaran en una revista indexada. (En ejecución).

## **TABLA DE CONTENIDO**

### **RESUMEN**

### **ABSTRACT**

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>MARCO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
2.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FIBRAS NATURALES	4
2.1.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CELULOSA	5
2.1.2	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA HEMICELULOSA	6
2.1.3	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA LIGNINA	7
2.2	MATERIALES COMPUESTOS (COMPÓSITOS)	9
2.2.3	NANOCOMPÓSITOS	11
2.3	POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	12
2.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	15

<b>3.</b>	<b>HIPÓTESIS</b>	<b>16</b>
<b>4.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
4.1	GENERAL	17
4.2	ESPECÍFICOS	17
<b>5.</b>	<b>SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
5.1	MATERIALES	18
5.2	ANÁLISIS QUÍMICO PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS	19
5.3	AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA	19
5.4	PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA DE CAÑA DE AZÚCAR Y POLIPROPILENO (PP) MEDIANTE MEZCLAS POR FUNDIDO	20
5.5	SÍNTESIS DE POLIETILENO (PE patrón)	21
5.6	PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y POLIETILENO (PE) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN <i>in situ</i>	21
5.7	MEDICIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	22
5.8	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CELULOSA Y DE LOS NANONANOCOMPÓSITOS	23



5.8.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	23
5.8.2	ANÁLISIS MORFOLÓGICO	24
5.8.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	24
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>25</b>
6.1	ANÁLISIS QUÍMICO PRELIMINAR	25
6.2	AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	26
6.2.1	ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS FIBRAS DE CELULOSA DE BAGAZO DE CAÑA	27
6.2.2	ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE NANOFIBRAS OBTENIDAS A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.	29
6.2.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	31
6.3	AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE FIQUE	32
6.3.1	ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS FIBRAS OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE FIQUE	33
6.3.2	ANÁLISIS MORFOLÓGICO	34

6.3.3	ANÁLISIS TÉRMICO	36
6.4	NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS MEDIANTE EL MÉTODO EN ESTADO FUNDIDO DE PP CON NANOFIBRAS DE CELULOSA OBTENIDAS A PARTIR DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.	37
6.4.1	AGENTE COMPATIBILIZANTE: POLYBOND®	38
6.4.1.1	Ensayos mecánicos de los nanocompuestos	38
6.4.1.2	Caracterización morfológica de los nanocompuestos	39
6.4.1.3	Caracterización térmica de los nanocompuestos	40
6.4.2	AGENTE COMPATIBILIZANTE: ÁCIDO ITACÓNICO	42
6.4.2.1	Ensayos mecánicos de los nanocompuestos	42
6.4.2.2	Caracterización morfológica de los nanocompuestos	43
6.5	NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN <i>in situ</i> DE PE CON NANOFIBRAS DE CELULOSA OBTENIDAS A PARTIR DE CAÑA DE AZÚCAR	45
6.5.1	ENSAYOS MECÁNICOS DE LOS NANOCOMPÓSITOS	45
6.5.2	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOCOMPÓSITOS	46

6.5.3	CARACTERIZACIÓN NANOCOMPÓSITOS	TÉRMICA	DE	LOS	47
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>				50
<b>8.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>				52
	REFERENCIAS				53

## LISTA DE FIGURAS

Figura1.	Pared celular vegetal	4
Figura 2.	Microfibrillas de celulosa	5
Figura 3.	Estructura de la celulosa	5
Figura 4.	Carbohidratos que forman la hemicelulosa.	7
Figura 5.	Estructura base de la lignina	8
Figura 6.	Síntesis de un compatibilizante entre PP y Ácido Itacónico	10
Figura 7.	Interacción del compatibilizante con las fases	11
Figura 8.	Estructura base del polipropileno	14
Figura 9.	a) Acido Itacónico, b.)Anhídrido Maleico	18
Figura 10.	Estructura base del catalizador	19
Figura 11.	Espectros IR. a) Bagazo de caña de azúcar sin tratamiento químico, b) Bagazo de caña de azúcar tratado con oxidante fuerte y con solución alcalina	27
Figura 12.	Difractogramas de rayos X. a) Nanofibras de celulosa obtenidas de bagazo de caña de azúcar. b) patrón de difracción de Microfibras de celulosa comercial tomado de	28

Morán, y col., 2008.

- Figura 13. Micrografías SEM. a) Bagazo de caña sin tratamiento químico, 30  
b) Fibras de celulosa tratadas con  $\text{NaClO}_2$  y con Solución  
alcalina, c) Magnificación a 1000X de fibras de celulosa
- Figura 14. Micrografía TEM de nanofibras de celulosa obtenidas a partir 31  
de bagazo de caña de azúcar
- Figura 15. Análisis termogravimétrico (TGA) de las nanofibras de 32  
celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar
- Figura 16. Espectros IR. a) Residuos sólidos de fique sin tratamiento 33  
químico, b) Residuos sólidos de fique con tratamiento de  
oxidante fuerte y con solución alcalina
- Figura 17. Figura 15. Micrografías SEM. a) Residuos de fique sin 35  
tratamiento químico, b) Fibras de celulosa tratadas con  
 $\text{NaClO}_2$  y con Solución alcalina, c) Magnificación a 1000X de  
fibras de celulosa
- Figura 18. Micrografía TEM de nanofibras de celulosa obtenidas a partir 36  
de residuos de fique
- Figura 19. Análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos 37  
agroindustriales de fique
- Figura 20. Micrografías SEM. a) nanoompósito al 1%, b) nanocompósito 40  
al 3%, c) nanoompósito al 5%
- Figura 21. Análisis termogravimétrico del PP, de las nanofibras y de los 41  
nanocompositos al 1 y 5%.
- Figura 22. Pérdida de masa diferencial (%wt/°C) en función de la 42  
temperatura DTG.

Figura 23. Micrografías SEM. a) nanocompósito 1% con ácido Itacónico, 44  
b) nanocompósito 3% con ácido Itacónico, c) nanocompósito  
al 5% con ácido Itacónico.

Figura 24. Micrografías SEM de los Nanocompósitos entre PE y 47  
nanofibras de celulosa. a) nanocompósito 1% p/p, b)  
nanocompósito 3% p/p, c) nanocompósito 5% p/p

Figura 25. Análisis termogravimétricos (TGA). a) nanocompósito PE- 49  
nanofibras de celulosa al 1% p/p, b) nanocompósito PE-  
nanofibras de celulosa al 5% p/p

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Análisis bromatológico de bagazo de caña de azúcar y de los residuos sólidos de fique	25
Tabla 2	Módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de PP y nanocompósitos al 1% , 3% y 5% en peso utilizando polybond	39
Tabla 3	Módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de PP y nanocompósitos al 1% p/p, 3% p/p y 5% p/p compatibilizados con oligómeros de PP funcionalizados con ácido Itacónico	43
Tabla 4	Módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de PE y nanocompósitos de PE con nanofibras de celulosa al 1% p/p, 3% y 5% p/p	46

## RESUMEN

Los residuos agroindustriales, son ricos en fibras naturales y poseen una característica muy importante, su alta resistencia mecánica a esfuerzos de tracción gracias al ordenamiento estructural de las moléculas de celulosa.

Se ha demostrado en investigaciones recientes (Maya y Sabu, 2008), que al emplear fibras naturales de origen vegetal, como refuerzos de materiales poliméricos, se han logrado obtener resultados muy favorables en cuanto al mejoramiento de algunas propiedades mecánicas de los polímeros, desplazando a las fibras sintéticas, las fibras de vidrio o de carbono.

En este trabajo se aislaron nanofibras de celulosa de los residuos agroindustriales del fique y la caña de azúcar de diámetros entre 25 y 60 nm, mediante tratamiento químico con oxidante fuerte a pH controlado, con solución alcalina y tratamiento mecánico. Además se caracterizó la estructura, morfología y propiedades térmicas de las nanofibras obtenidas mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y termogravimétricas.

Las nanofibras de celulosa obtenidas a partir del bagazo de caña de azúcar se emplearon en la síntesis de un material compuesto, usándolas como material de carga en matrices poliméricas de polietileno de alta densidad (PE) y polipropileno (PP), mediante técnicas por fundido y polimerización *in situ* con catalizadores metalocénicos.

Se evaluaron la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad de los nanocompuestos y se compararon con los de las matrices poliméricas (patrón puro), lo que permitió observar que las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad) de polipropileno (PP) se incrementó hasta en un 30% con una adición del 5% en peso de nanofibras compatibilizadas.

Por otro lado, los nanocompuestos, obtenidos en la presencia de nanofibras, presentaron una mejor estabilidad térmica en comparación al polímero puro.



## **ABSTRACT**

Agro-industrial wastes are rich in natural fibers, and a important feature is its high mechanical resistance to tensile stresses due to the structural ordering of cellulose molecules.

In a previous research has been shown (Maya and Sabu, 2008) that by using vegetal fibers as reinforcements in polymeric materials derived from petroleum, favourable results have been obtained regarding the improvement of some polymers mechanical properties such as tensile strength, elastic modulus, among others.

In this work, cellulose nanofibers with diameters between 25 and 60 nm were isolated from fique and sugar cane agro-industrial waste; using chemical and mechanical treatment. Structure, morphology and thermal properties of the nanofibers obtained, were characterized by spectroscopic, microscopic and thermogravimetric techniques.

Cellulose nanofibers obtained from sugar cane bagasse were used in the synthesis of a composite as charge material on high density polymeric matrices polyethylene and polypropylene. The techniques used were: melting and in situ polymerization catalyzed by metallocenes.

The tensile strength and modulus of elasticity of the composites were evaluated and compared with those of the pure polymer matrices. Polypropylene 1310 mechanical properties (Young Modulus) increased in a 30% by addition of 5% by weight of compatibilized nanofibers.

On the other hand, nanocomposites, obtained in the presence of nanofibers, had better thermal stability compared to pure polymers.

## 1. INTRODUCCIÓN

El término nanomateriales engloba todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en la escala nanométrica. Los materiales que se encuentran en el rango nanométrico presentan un comportamiento diferente al compararlo con sistemas en el rango micrométrico (Zhang y Webster, 2009).

En los nanomateriales, por lo tanto, se incluyen agregados atómicos (clusters) y partículas de hasta 100 nm de diámetro, fibras con diámetros inferiores a 100 nm, láminas delgadas de espesor inferior a 100 nm, nanoporos y materiales compuestos conteniendo alguno de estos elementos (Buzea y col., 2009).

Ahora bien, las nanociencias estudian las propiedades de los átomos y moléculas, mientras las nanotecnologías diseñan, conforman, sintetizan materiales, a través del control de la materia en nanoescala para construir partículas (nanopartículas) que tengan determinadas utilidades por lo que promete beneficios de todo tipo, desde nuevas aplicaciones relacionadas con el ámbito de la biomedicina, producción de energía, embalaje de productos alimenticios y electrónicos (Douglas, 2009).

Las necesidades cada vez más exigentes de los usuarios son los que llevan a la búsqueda y desarrollo de nuevas potencialidades en el mercado mundial, por lo que en los últimos años se le ha dado importancia al uso de fibras vegetales usando la nanotecnología, y así reemplazar en algunas aplicaciones industriales las fibras sintéticas que en muchas ocasiones son grandes contaminantes (Grigoriou, 2000).

Las fibras vegetales pueden ser consideradas como los compuestos de origen natural, se refiere fundamentalmente a los elementos fibrosos de la pared de la célula vegetal; que incluye componentes, como la celulosa, la hemicelulosa y la pectina. La celulosa representa alrededor de un tercio de su composición y es biosintetizada en el proceso de la fotosíntesis produciéndose alrededor de 1000 toneladas por año en el mundo (Goodger, 1976).

La celulosa es un homopolisacárido natural que consta de unidades de D-glucosa enlazadas por uniones de 1,4'- $\beta$ -D-glicosídicas, formando un polímero lineal que presenta un ordenamiento estructural en el que sus hidroxilos generan fuertes uniones intramoleculares adquiriendo propiedades cristalinas (Hepworth, 2000; Maya, 2008).

Con el fin de aprovechar las propiedades estructurales de las fibras presentes en los tejidos vegetales, en los últimos años algunas investigaciones se han orientado hacia el aislamiento y aplicación de éstas como materiales de relleno en biocompuestos. (Bhatnagar y Sain, 2005; Dufresne et al., 1997; Dufresne y Vignon, 1998). Asimismo, se han encontrado estudios de obtención de nanofibras de celulosa mediante tratamiento químico y mecánico, a partir de tubérculos como la rutabaga (Bhatnagar y Sain, 2005), otras materias primas como la soya (Bei y Sain, 2007), cáñamo (Moran y col., 2008), yute, lino, madera. (Bhatnagar y Sain 2005), maíz (Suhara y Sain, 2007) y residuos de trigo (Ayse y Sain, 2007).

El uso de las nanofibras de celulosa como materiales de refuerzo en principio fue restringido a matrices poliméricas solubles en agua, debido a la naturaleza polar se pueden formar puentes de hidrógeno con la superficie de la celulosa que posee una alta densidad de grupos-OH y así generar una sola fase más estable (Eichhorn y col., 2001).

Bhatnagar y col. (2005), prepararon un compuesto entre una matriz de alcohol polivinílico (PVA) disuelto en agua y 10% de nanofibras de rutabaga; aparentemente por microscopia óptica el material reforzado no presentaba cambios con respecto al polímero puro. Este compuesto presentó un incremento de aproximadamente el 100% en la resistencia a la tracción debido a la presencia de nanofibras cristalinas de celulosa y a la compatibilización entre las fases.

Por otra parte, la preparación de compósitos entre fibras de celulosa y termoplásticos ha venido presentando inconvenientes, como la poca miscibilidad entre las fases y formación de aglomerados, debido a la naturaleza polar e hidrofílica de la celulosa y a la naturaleza apolar de la mayoría de los polímeros termoplásticos. Con el fin de mejorar las interacciones en la interfase se puede modificar la superficie de las partículas con moléculas orgánicas bifuncionales, que actúan como agente acoplantes o compatibilizantes. Estas moléculas alteran la carga, la funcionalidad o la reactividad de la superficie tratada.

Suhara y col. (2007), obtuvo nanofibras de celulosa a partir de residuos de maíz producidos en el sector agrícola de Norte America, y las utilizó como material de carga en la preparación de compósitos con matrices de polietileno de alta densidad (PE). Para mejorar la miscibilidad entre las fases las nanofibras fueron compatibilizadas con oligómeros de PE funcionalizados con anhídrido maleico y ester acrílico, obteniendo excelentes interacciones y mejorando las propiedades mecánicas.

Teniendo en cuenta los buenos resultados que se han obtenido al implementar nanofibras de origen vegetal en aplicaciones industriales y la diversidad las plantas no leñosas disponibles como productos secundarios en la agricultura de nuestro país, en este trabajo se aislaron nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales del fique y la caña de azúcar, los cuales presentan altos contenidos de celulosa, 38.1% y 42.7% respectivamente. Las nanofibras se aislaron mediante tratamiento químico usando oxidante fuerte a pH controlado, álcalis y tratamiento mecánico; además se caracterizó su estructura, morfología y propiedades térmicas.

Las nanofibras de celulosa obtenidas a partir del bagazo de caña de azúcar se emplearon en la preparación de nanocompósitos, usándolas como material de carga en matrices de termoplásticos como polietileno de alta densidad (PE) y polipropileno (PP), mediante técnicas por fundido usando compatibilizantes y polimerización *in situ* con catalizadores metalocénicos, comparando posteriormente, las propiedades mecánicas (módulo de Young y resistencia a la tracción) de los termoplásticos y de los nanocompósitos.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FIBRAS NATURALES

Las fibras naturales se subdividen en función de su origen, es decir, si provienen de plantas, animales o minerales. Todas las fibras vegetales se componen de celulosa, mientras que las de origen animal (pelo, seda y lana) de proteínas. (Maya, 2008).

La composición de la pared celular de las fibras vegetales está constituida principalmente por celulosa (40–80%), lignina (5–25%) y hemicelulosa (10%); dicha composición química les confiere las características de rigidez y dureza los tejidos vegetales (Macia, 2006; Hedworth, 2000).

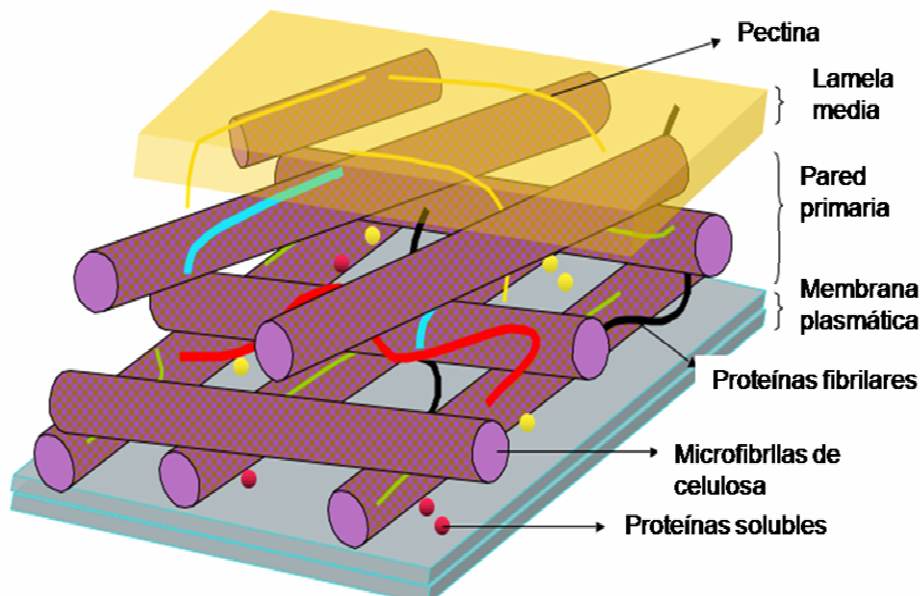


Figura 1. Pared celular vegetal

Las cadenas celulósicas y hemicelulósicas, se encuentran unidas entre sí en el seno de los filamentos celulósicos constituyentes de las fibrillas elementales mediante fuerzas atractivas internas a través de los grupos funcionales hidroxilo de las macromoléculas de celulosa y las hemicelulósas, como se observa en la Figura 2.

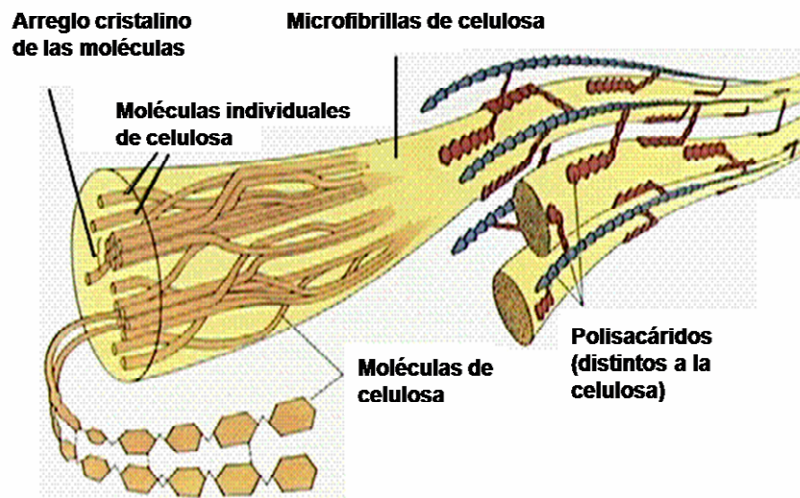


Figura 2. Microfibrillas de celulosa

### 2.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CELULOSA

La celulosa, es un polímero natural que consta de unidades de D-glucosa enlazadas por uniones de 1,4'- $\beta$ -D-glicosídicas. Este homopolisacárido lineal presenta un ordenamiento en el que sus oxidrilos generan fuertes uniones intramoleculares adquiriendo propiedades cristalinas (Hepworth 2000).

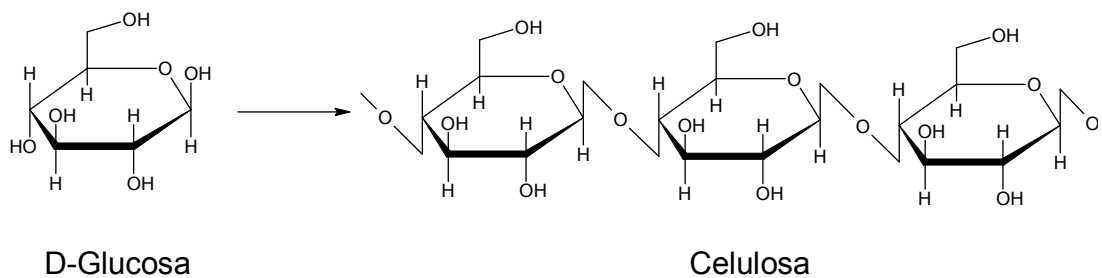


Figura 3. Estructura de la celulosa

Las fibras de celulosa son extremadamente resistentes a esfuerzos de tracción, debido a que sus cadenas paralelas se alinean sobre un eje longitudinal y establecen un gran número de puentes de hidrógeno intermoleculares, que dan origen a microfibras (rodeadas de ligninas y hemicelulósas) altamente estructuradas (Hepworth, 2000).

A pesar de tener muchos hidroxilos libres, la celulosa es poco soluble en agua y prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes polares debido a que estos grupos no se hidratan por estar actuando entre sí (Maya, 2008).

### 2.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA HEMICELULOSA

La hemicelulosa no es una forma de celulosa a pesar del nombre que se le ha dado; está constituida por diferentes unidades de monosacáridos como pentosas, hexosas y ácidos urónicos (Ver Figura 4), enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas (Sun, 1996).

Químicamente la hemicelulosa difiere de la celulosa en tres aspectos, en primer lugar, contienen varias unidades diferentes de carbohidratos, mientras que celulosa contiene sólo unidades de glucosa; en segundo lugar, presentan una cadena polimérica ramificada que da lugar a regiones amorfas, mientras que la celulosa es un polímero lineal y en tercer lugar, el grado de polimerización de la celulosa es de 10 a 100 veces mayor que el de la hemicelulosa (Maya, 2008).

La hemicelulosa es de naturaleza hidrofílica, soluble en álcali y fácilmente hidrolizada en ácidos (Maya, 2008).

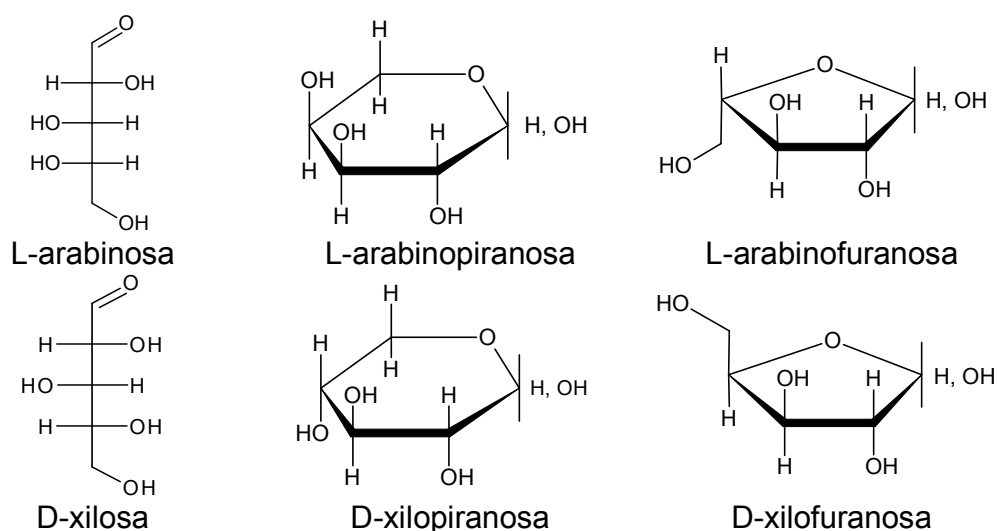


Figura 4. Carbohidratos que forman la hemicelulosa.

### 2.1.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA LIGNINA

La lignina es un polímero constituido a base de unidades fenilpropánicas, el cual presenta diferencias estructurales básicas entre las ligninas de maderas de coníferas y las de especies frondosas. Las primeras contienen predominantemente unidades con esqueleto de guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico. En cuanto a las segundas, contienen, junto a las unidades de guayacilpropano otras deiringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 1:2, siendo, en este caso los monómeros básicos los alcoholes coniferílico y sinapílico. En ambos casos las cadenas propánicas contienen, además de grupos alcohol, funciones aldehído y cetona, en menor proporción.

La unión entre las unidades básicas se realiza predominantemente a través de enlaces éter, alquil-arílicos, y en menor proporción por enlaces carbono-carbono alquil-arilo, siendo mucho menos abundantes las uniones de ambos tipos alquil-alquílicas y aril-arílicas. Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores han venido sosteniendo la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler, en 1977, para la lignina tipo de maderas de coníferas. Sin embargo, Forss, en sus investigaciones sobre la lignina del abeto rojo, concluyen que se trata de un polímero ordenado, constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten. En cuanto al grado de polimerización de la lignina en la madera, resulta difícil de establecer correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a su extracción.

Para la lignina de Bjorkman, se ha determinado un peso molecular promedio de 11.000, con lo que, considerando el correspondiente por unidad básica, que se sitúa en torno a 180, resulta un grado de polimerización de aproximadamente 60. Para ligninas de Brauns de pinabete se han encontrado pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 12.000 y para lignosulfonatos de lejías negras al bisulfito el intervalo es aún más amplio, con cifras que van desde 300 hasta 140.000 (Jolivet, 2001) (Ver Figura 5).

Por su naturaleza química no es hidrolizable por ácidos o álcalis, pero fácil de oxidar (Bismarck y col., 2005).



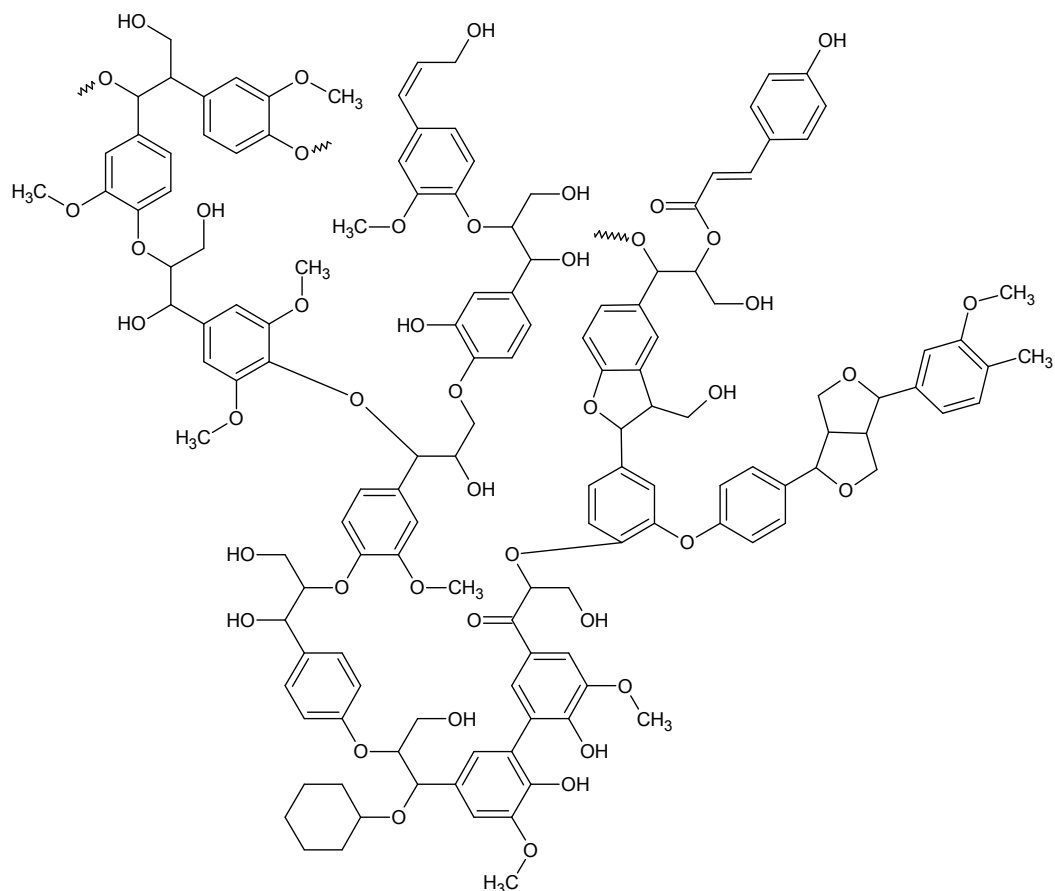


Figura 5. Estructura base de la Lignina

## 2.2 MATERIALES COMPUESTOS (COMPÓSITOS)

Se denomina material compuesto a un material combinado obtenido a partir de la unión (no química) de dos o más componentes, que da lugar a propiedades o características específicas. En estos materiales se deben considerar las matrices, las cargas y los refuerzos. Los materiales compuestos en la ingeniería de diseño se entiende como aquel material integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro ( $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  cm) o macro ( $>10^{-2}$  cm) componentes que se definen en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí. La importancia que bajo el punto de vista de la ingeniería tienen los materiales compuestos es que las propiedades son superiores o en algún modo más importantes que los de sus componentes considerados individualmente (Miravete, 1999).

Muchos materiales compuestos están formados por dos fases: una continua, que se llama matriz y otra fase dispersa integrada por partículas o por fibras (cortas o largas).

Algunos investigadores han demostrado que mediante la incorporación de materiales de cargas o rellenos, bien sea en forma de partículas o fibras, sobre matrices poliméricas es posible en muchos casos mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de estas. Estos nuevos materiales formados por más de una fase, son conocidos como materiales compuestos y son utilizados en diferentes artículos de uso cotidiano, tales como: llantas, partes de automotores, en la industria de la construcción, entre otros (Mohini y Alemdar, 2008).

Dentro de los materiales de carga más utilizados encontramos la fibra de carbono, la fibra de vidrio y las arcillas. La eficiencia de la carga como refuerzo está sujeta a una buena dispersión y compatibilidad de las fases (Miravete y Cuartero, 2003).

En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la interfaz matriz-partícula. (Miravete y Cuartero, 2003).

Cuando se preparan compósitos entre dos componentes que tienen naturaleza química diferente, no se presentan fuerzas de atracción entre ellos, por lo que se hace necesario un tercer componente que logre compatibilizar las fases. (Salas, 2005). Un compatibilizante es generalmente una estructura de la misma naturaleza de la matriz polimérica, funcionalizada con grupos que pueden formar fuerzas de Van der Waals entre la matriz y la fase dispersa o material de carga. (Salas, 2005).

Uno de los compatibilizantes comerciales más conocidos es el Polybond, constituido por oligómeros de polipropileno funcionalizados con Anhídrido Maleico (Salas, 2005). También se encuentran otros compuestos basados en polipropileno funcionalizado con ácido acrílico (Salas, 2005) y otros modificadores termoplásticos polares como ionómeros funcionalizados con copolímeros de bloque estireno, entre otros.

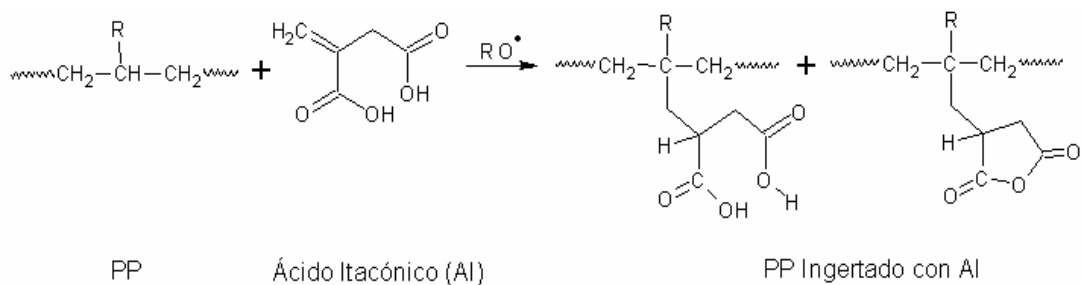


Figura 6. Síntesis de un compatibilizante entre PP y Ácido Itacónico

Numerosos estudios muestran que la microestructura, la adhesión interfacial, la forma y la distribución de la fase dispersa en la matriz influyen en gran medida en las propiedades de los compósitos poliméricos. (Salas, 2005)

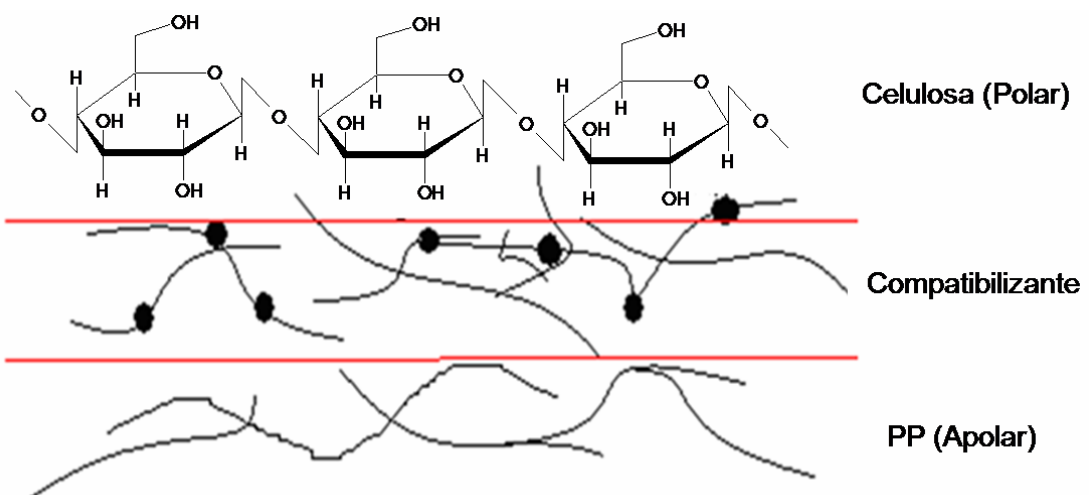


Figura 7. Interacción del compatibilizante con las fases

### 2.2.1 NANOCOMPOSITOS

Un nanocompósito es un material sólido, multicomponente, donde una de los componentes tiene por lo menos una de sus dimensiones menor de 100 nm y se denominan nanopartículas (Ajayan, 2003).

En cuanto a propiedades electroquímicas, eléctricas, térmicas, ópticas, y catalíticas los nanocompuestos, poseen diferencias notables a las propiedades de cada uno de los componentes individuales (Zhang, 2003).

En términos mecánicos, los nanocompuestos difieren de los materiales compuestos convencionales, debido a la alta área superficial de la fase de refuerzo que conlleva a que una cantidad relativamente pequeña de este a nanoescala puede tener un efecto observable sobre las propiedades de macroescala del compuesto (Ajayan, 2003).

Cuando los nanocompuestos son de una matriz cerámica (óxidos, nitruros, boruros, siliciuros), son denominados nanocompuestos cerámicos. En este tipo de materiales, las matrices pueden alojar un metal en su estructura, obteniéndose un material con propiedades particulares, que pueden ser ópticas, eléctricas, magnéticas, o tribológicas (Kruis, 1998; Zhang, 2003).

Si la matriz es polimérica, se denominan nanocompuestos poliméricos. En este tipo de materiales las nanopartículas dispersas sobre la matriz polimérica actúan como material de carga, mejorando algunas veces su rendimiento (Manias, 2007). Cuando hay una buena dispersión de las nanopartículas sobre la matriz polimérica, se logra mejorar dramáticamente las propiedades de la matriz debido principalmente a la alta relación área/superficie del material de carga (Manias, 2007).

El método más común para la preparación de nanocompuestos poliméricos es mediante el mezclado mecánico en estado fundido, que consiste en adicionar las nanopartículas sobre el polímero fundido. Cuando el polímero se encuentra fundido o en estado ahulado, presenta cierta fluidez y sus moléculas se encuentran mejor dispuestas espacialmente para interactuar con las nanopartículas, generando interacciones en la interfase de los componentes.

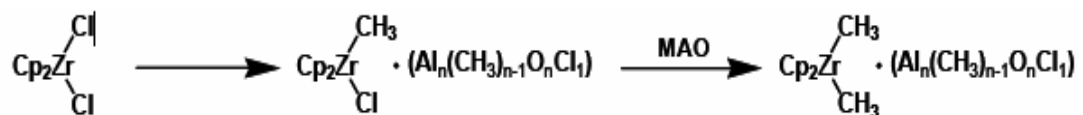
## **2.3 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS**

Los termoplásticos son polímeros de cadenas largas que cuando se calientan se reblandecen y pueden moldearse a presión. Representan entre el 78% y 80% del consumo total de polímeros en el mundo (Smith, 2006). Dentro de los principales polímeros termoplásticos se encuentra el polietileno (PE), químicamente es el polímero más simple y se representa con su unidad

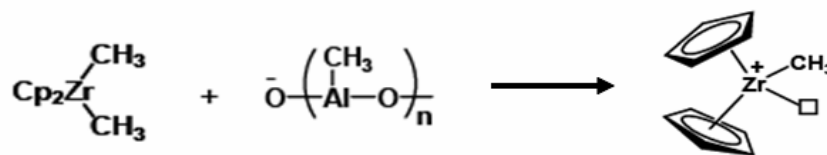
repetitiva  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ . Los polímeros termoplásticos derivados de olefinas se obtienen mediante procesos a alta y baja presión en los que se usan varios sistemas catalíticos, entre ellos los catalizadores metalocénicos (Belelli, 2004).

El mecanismo de polimerización de los catalizadores metalocénicos es el siguiente:

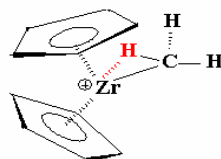
1. Por reacción con metilaluminoxano (MAO) se pueden sustituir los cloros del metaloceno por grupos metilos ya que el MAO actúa como un ácido de Lewis:



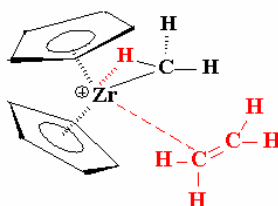
2. Luego el exceso de MAO ataca nucleofilicamente a uno de los metilos dejando un sitio activo en el catalizador metalocénico:



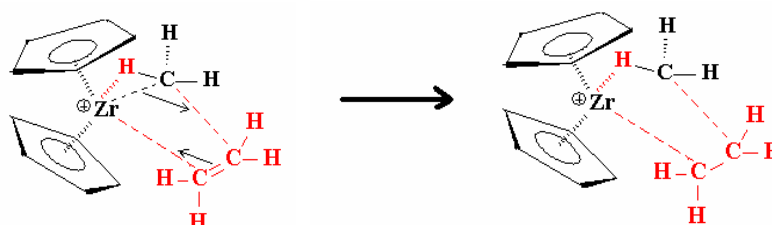
3. El catión se estabiliza por cesión de densidad electrónica del enlace carbono-hidrógeno (Asociación  $\alpha$ -agóstica):



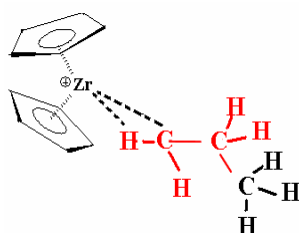
4. Un alqueno puede estabilizar la carga positiva formando un complejo:



5. A través de un estado de transición cíclico de cuatro miembros se da la primera adición:



6. Nuevamente el catión se estabiliza por cesión de densidad electrónica del enlace carbono-hidrógeno (Asociación  $\alpha$ -agóstica) y las siguientes adiciones de etileno ocurren igual dando formando el polietileno:



Las principales aplicaciones del polietileno son en la elaboración de bolsas plásticas, envases de alimentos, detergentes, y otros productos químicos, artículos para el hogar, condones, dispositivos protectores (cascos, rodilleras, coderas), impermeabilización de terrenos (vertederos, piscinas, estanques, pilas dinámicas en la gran minería) (Smith, 2006; Hanser, 1989).

Otro de los polímeros más importantes y de bajo costo es el polipropileno (Smith, 2006; Hanser, 1989). El polipropileno es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando propeno en presencia de un catalizador estéreo-específico.

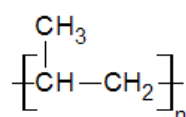


Figura 8. Estructura base del polipropileno

El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. Esta es una característica atractiva frente a materiales alternativos. (Hanser, 1989)

La polimerización catalítica del propileno fue descubierta por el italiano Giulio Natta en 1954 y marcó un notable hito tanto por su interés científico, como por sus importantes aplicaciones en el ámbito industrial. Empleando catalizadores selectivos, se obtuvo un polímero cristalino formado por la alineación ordenada de moléculas de propileno monómero. Los altos rendimientos de reacción permitieron su rápida explotación comercial. Aunque el polipropileno fue dado a conocer a través de patentes y publicaciones en 1954, su desarrollo comercial comenzó en 1957 y fue debido a la empresa italiana Montecatini.

Este descubrimiento impulsó la investigación de los sistemas catalíticos estéreo específicos para la polimerización de olefinas y le otorgó a Natta, junto al alemán Karl Ziegler, el premio Nobel de química en 1963.

Este polímero posee una gran capacidad de recuperación elástica, tiene una excelente, posee alta resistencia al impacto, tiene buena resistencia superficial, buena resistencia química a la humedad y al calor sin deformarse, buena dureza superficial y estabilidad dimensional, por su naturaleza apolar posee gran resistencia a agentes químicos, baja resistencia a los rayos UV.

## **2.4 PROPIEDADES MECÁNICAS**

Una de las características más importantes de los materiales en general, son aquellas relacionadas con su uso final. En este sentido el estudio de las propiedades mecánicas es una de las más interesantes, pues restringe la aplicación específica de un material;

Las propiedades mecánicas de los materiales, son las características inherentes que permiten diferenciar un material de otros; el comportamiento mecánico de un material, es el reflejo de la relación de su respuesta o deformación ante una fuerza o carga aplicada (Smith, 2006).

Entre éstas características mecánicas, se destacan, la resistencia al impacto, resistencia a esfuerzos de tracción, compresión y torsión, entre otras.

Mediante ensayos mecánicos aplicados a los materiales, como resistencia a esfuerzos de tracción, compresión y torsión, se obtiene información acerca de la conducta estructural de las moléculas en los materiales, cuando estos son sometidos a dos fuerzas que actúan en sentido opuesto sobre ellos y que tienden a estirarlos, comprimirlos o doblarlos sobre un eje (Smith, 2006).

La resistencia a la tensión o tracción es una medida de la fuerza que soporta un material al estirarlo antes de ser fracturado; cuando se aplica esta fuerza al material se produce una deformación en su estructura denominada elongación. La relación entre la deformación que sufren los materiales y la fuerza aplicada para generar dicha deformación nos da información de su rigidez. Dicha relación se denomina módulo de elasticidad. (Smith, 2006).



### **3. HIPÓTESIS**

El uso de nanofibras naturales de origen vegetal aisladas de desechos agroindustriales como material de carga para reforzar matrices poliméricas sintéticas, mejoraría las propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción y módulo de elasticidad de las matrices.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 GENERAL:**

Aislar nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos.

### **4.2 ESPECÍFICOS:**

Aislar nanofibras de celulosa contenidas en residuos agroindustriales (fique y caña de azúcar), mediante tratamientos químicos.

Caracterizar la estructura, textura y propiedades térmicas de las nanofibras aisladas, mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y térmicas.

Obtener un material compuesto entre nanofibras de celulosa obtenidas y polímeros termoplásticos.

Evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y módulo de elasticidad) de los materiales compuestos y compararlas con las de los polímeros termoplásticos en estado puro.

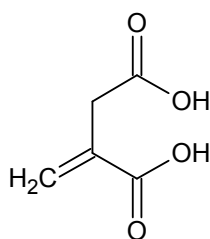
## 5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 5.1 MATERIALES

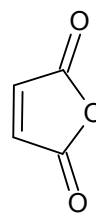
En el desarrollo de este trabajo se usaron residuos agroindustriales de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) del sector panelero de Barbosa (Antioquia), localizado a 1300 msnm y residuos agroindustriales de fique (*Furcraea bedinghausii*) recolectados en fincas ubicadas a 2150 msnm, en el municipio de Guarne zona nororiental del Valle de Aburra, Antioquia (Colombia). Las muestras recolectadas se empacaron en bolsas plásticas selladas y se preservaron a 5°C para evitar la proliferación de microorganismos.

Los reactivos usados para la extracción de las nanofibras de celulosa fueron. Tolueno del 99.9% (J.T.Baker); Etanol Absoluto de 99.72% (J.T.Baker); Hidróxido de Sodio 99.9 % del (Merck); Tetraborato de sodio decahidratado del 99% (Merck) y Clorito de Sodio del 25% (Merck).

Para preparar los materiales compuestos (nanocompósitos) por mezclado se utilizó Polipropileno isotáctico con índice de fluidez (MFI) de 13 (Petroquim S.A) y los compatibilizantes oligómeros de polipropileno funcionalizados con Anhídrido Maleíco al 2% (Polybond, Petroquim S.A); Oligómeros de Polipropileno funcionalizados con Ácido itacónico al 2% (Donado por el Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales-CIMAT, Universidad de Chile, Chile).



a. Ácido itacónico



b. Anhídrido maléico

Figura 9. a. Acido Itacónico, b. Anhídrido Maléico

En la preparación de los materiales compuestos mediante polimerización *in situ* se utilizaron los siguientes reactivos: Etileno 99.9999% (AGA); Metilaluminoxano (MAO) (Witco), bis(n-butilciclopentadienil) dicloruro de circonio (donado por Boulder Scientific Company) y Acetona de 99.8%.

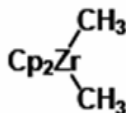


Figura 10. Estructura base del catalizador

## 5.2 ANÁLISIS QUÍMICO PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS

En principio a los residuos agroindustriales de caña de azúcar (Bagazo) y fique, se les realizó análisis bromatológico con el fin de determinar su contenido en celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa. Las técnicas que se emplearon fueron: Determinación de Fibra en detergente ácido por el método Van Soest (Basado en AOAC 973.18, cap. 4, p.37), Fibra en detergente neutro por el método Van Soest (AOAC 2002.04, cap. 4, p. 38) y Lignina el método Van Soest (KMNO<sub>4</sub>).

## 5.3 AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA

Las muestras de residuos de fique y bagazo de caña de azúcar, se cortaron en trozos de 7-10 cm de longitud, se lavaron con agua destilada, se secaron a 80 °C por 24 horas y posteriormente se extrajo el contenido graso mediante destilación soxhlet por 6 horas, usando una mezcla Tolueno/Etanol (2:1 V/V) (Morán, et al, 2008), en un extractor de gases y humos marca Airflux 180X Standard.

Consecutivamente se trataron con una solución de NaClO<sub>2</sub> al 1% v/v en solución buffer (pH: 4) con bisulfato de sodio al 5% p/v en agitación a 700 rpm por 4 horas, con el fin de solubilizar y remover gradualmente la lignina. Para aislar la celulosa de la hemicelulosa se sometieron las muestras a tratamiento alcalino con solución de NaOH al 17.5 % p/v en agitación a 700 rpm por 72 horas teniendo en cuenta protocolos desarrollados por Bhatnagar

y col. (2005). Después de esta etapa las muestras fueron neutralizadas, lavadas con abundante agua destilada, sonicadas en un ultrasonido marca Ultrasonic LC 60H, a temperatura ambiente a 60 Hz por 15 minutos y secadas por liofilizado a presión de vacío de  $10^{-3}$  torr en un Liofilizador marca Labconco. Luego del tratamiento químico la celulosa obtenida, fue criócongelada en nitrógeno líquido y tratada mecánicamente en un molino planetario de bolas marca Retsch PM 100 con potencia de salida de 1250 w a 300 rpm por 3 horas.

#### **5.4 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA DE CAÑA DE AZÚCAR Y PP (1310) MEDIANTE MEZCLAS POR FUNDIDO**

Se prepararon nanocompósitos según el procedimiento desarrollado por Quijada y col. (2007) utilizando una matriz de Polipropileno isotáctico (muestra comercial de Petroquím S.A.); con peso molecular de 10000 g/mol e índice de fluidez de 13 MFI, y como material de refuerzo nanofibras obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar.

Inicialmente se preparó un mezcla concentrada (*Masterbatch*) entre nanofibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de Caña de azúcar y un compatibilizante formado por oligómeros de PP funcionalizados con anhídrido maléico comercialmente conocido como Polybond al 2% p/p. Se empleó la técnica de mezclado en fundido en proporciones 1:3 respectivamente. El polybond fue fundido a 185 °C y 90 rpm durante 3 minutos en el mezclador Brabender marca HP Instruments, luego se adicionaron las nanofibras, durante 5 minutos.

A partir de esta mezcla concentrada se hicieron los cálculos correspondientes para preparar nanocompósitos con polipropileno que presentaran contenido de nanofibras al 1%, 3% y 5% en peso. Estas mezclas fueron fundidas durante 5 minutos, a 185 °C y 90 rpm.

Para fines comparativos se prepararon nanocompósitos entre nanofibras de celulosa y PP a las mismas condiciones experimentales utilizando oligómeros de PP funcionalizados con Ácido Itacónico. Estos oligómeros funcionalizados, fueron sintetizados por Moncada y col. (2006).

## 5.5 SÍNTESIS DE POLIETILENO (PE patrón)

Para la síntesis de polietileno usando catalizadores metallocénicos se implementó la metodología de trabajo desarrollada y estandarizada en el grupo de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Chile, siguiendo el protocolo de Guevara y col (1999). La síntesis se llevó a cabo en un reactor Parr de vidrio con capacidad para 400 mL, termostatado, equipado con agitación mecánica y válvulas de entrada para el medio de reacción (tolueno), catalizador metalloceno: bis(n-butilciclopentadienil) dicloruro de circonio ((nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>), nitrógeno (atmósfera inerte) y el monómero (etileno).

Para cada polimerización se utilizaron  $3 \times 10^{-6}$  mol de catalizador metallocénico y como cocatalizador metilaluminoxano (MAO) en relación molar Al /Zr = 1500. La polimerización se realizó a 60 °C, agitación a 1000 rpm, flujo constante de etileno a presión de 2 bares, durante 30 minutos.

Después de este período, se detuvo la reacción cerrando la entrada de etileno y adicionando una solución de HCl en etanol al 10%. El producto (polietileno) fue recuperado por filtración, lavado con etanol, agua, acetona y secado a 40 °C por 12 horas. Posteriormente se pesó el polímero y se determinó la actividad catalítica. La síntesis de PE se realizó por duplicado bajo las mismas condiciones para verificar la reproducibilidad.

## 5.6 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y POLIETILENO (PE) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN *in situ*

Se prepararon diferentes relaciones de nanocompósitos con nanofibras al 1% p/p, 3% p/p y 5% p/p sobre matrices de PE. Previamente, las nanofibras se dispersaron en 20 mL de tolueno y se sonicaron por 45 minutos.

Por otro lado, se pesó el catalizador y el cocatalizador de tal forma que se mantuviese una relación molar entre Al/Zr de 1500 y  $3 \times 10^{-6}$  mol de catalizador, tanto el metalloceno, como el MAO se dispersaron en tolueno.

Posteriormente, se alimentó el reactor con 170 mL de tolueno a 60 °C en agitación a 1000 rpm, se adicionaron al reactor 1% p/p, 3% p/p, 5% p/p de nanofibras junto con el MAO y se dejaron interactuar por 5 minutos en

atmósfera inerte; luego se adicionó el metalloceno y se dejó interactuar por 5 minutos en atmósfera inerte; luego se expulsó el nitrógeno y se abrió el flujo de Etileno. La reacción se llevó a cabo por 30 minutos. Después de este período, se detuvo la reacción cerrando la entrada de etileno y adicionando una solución de HCl en etanol. El compósito fue recuperado por filtración, lavado con etanol, agua, acetona y se secó a 40 °C por 12 horas.

Posteriormente, se pesó el compósito y se determinó la actividad catalítica.

Este procedimiento se realizó por duplicado para cada una de las composiciones y todas las operaciones descritas se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica de Schlenk. El tolueno usado se purificó por destilación por reflujo en Na/benzofenona bajo atmósfera de nitrógeno.

## **5.7 MEDICIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

Para realizar un análisis comparativo de las propiedades mecánicas entre PP 1310 puro y los nanocompuestos preparados con nanofibras de bagazo de caña de azúcar, se les determinó la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad, en una Máquina Universal marca HP.

Para los ensayos mecánicos se tomaron probetas de 80 mm de longitud y 1.5 mm de espesor. Las mediciones se realizaron a temperatura de 21 °C y humedad relativa de 32%.

Asimismo, se midió el módulo de elasticidad del PE y de los nanocompuestos preparados por polimerización *in situ* de PE con las nanofibras como carga. Para los ensayos mecánicos se tomaron probetas de 30 mm de longitud y 0.4 mm de espesor. Las mediciones se realizaron a temperatura de 21 °C y humedad relativa de 32%.

## **5.8 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CELULOSA Y DE LOS NANOCOMPÓSITOS**

### **5.8.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier, Perkín Elmer Spectrum 1000. Las nanofibras fueron maceradas y mezcladas con bromuro de potasio (relación 1/99 de KBr) y conformadas en pastillas a 10 toneladas de presión.

Esta técnica analítica es de gran utilidad en la identificación de grupos funcionales presentes en sustancias orgánicas e inorgánicas. Estos grupos funcionales suelen absorber la radiación infrarroja con la consecuente excitación de varios de sus modos vibracionales y rotacionales, generando señales características que permiten hacer algunas deducciones sobre la naturaleza química de la sustancia en estudio.

Además, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X, utilizando un equipo D8 Bruker AXS que opera con radiación  $K\alpha Cu$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) muestras escaneadas en rangos  $2\theta$  desde  $10^\circ$  a  $40^\circ$ . Los difractogramas fueron tomados a temperatura ambiente. La difracción de rayos es una técnica esencial y rutinaria para la caracterización de sólidos y en particular, para la identificación de fases cristalinas. En principio, los cristales de un sólido, con un conjunto de planos atómicos en cierta orientación, tienen la propiedad de difractar los rayos X en un ángulo determinado de acuerdo a la distancia entre los planos (Jenkins y Snyder, 1996).

### **5.8.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO**

Para analizar la morfología y la textura de las nanofibras de celulosa y de los nanocompuestos se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL JSM 5910LV con filamento de tungsteno. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro y las imágenes fueron tomadas a 15 kV, en modo de campo claro.

Para observar los diámetros de las nanofibras se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión, marca TECNAI G2 20 D345. Las muestras se



dispersaron en etanol, luego se depositaron en una rejilla de cobre, se impregnaron con acetato de uranilo radiactivo por 30 segundos para aumentar su contraste y posteriormente se secaron a presión reducida. Las imágenes fueron tomadas a 60 kV.

El fundamento de estas técnicas para estudiar la morfología de diversos tipos de materiales, es debido a que los electrones son un tipo de radiación ionizante capaz de interactuar con un material, generando un amplio rango de señales provenientes del espécimen; estas señales son utilizadas en las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para extraer información química y morfológica acerca de la muestra (Yacamán y Reyes, 1995).

### **5.8.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) revela los cambios posibles de masa que tienen lugar en una muestra que es calentada de manera programada, que dependiendo del material puede asociarse a procesos de deshidratación, descarboxilación y deshidroxilación entre otros.

Para realizar el TGA, se utilizó un Calorímetro Marca TA Instrument, modelo SDT 2960. El peso de la muestra es de aproximadamente 7 mg. El incremento de temperatura se realizó desde 20°C a 700°C a una velocidad de 20°C/min, bajo atmósfera inerte.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 ANÁLISIS QUÍMICO PRELIMINAR

En principio se realizó una extracción del contenido graso a los residuos agroindustriales del bagazo de caña de azúcar y de fique, mediante extracción soxhlet (Basado en NTC 668), encontrándose 0.50% de grasa bruta para la caña de azúcar y 4.80% para el fique.

Mediante el análisis bromatológico realizado a los residuos agroindustriales de caña de azúcar y fique se determinó que el contenido de celulosa fue del 42.72% y 38.10% respectivamente. Este contenido de celulosa es considerablemente alto, lo que permitió proponer a éstos residuos, como una excelente fuente de materia prima para la extracción de las nanofibras. Por otro lado, se pudo establecer que el contenido de compuestos fenilpropílicos (Lignina) fue relativamente bajo; un 8,06% para el bagazo de caña y 13.30% para los residuos de fique. El bajo contenido de lignina permitió reducir considerablemente los gastos de reactivos en su remoción.

En la Tabla No.1, se observan detalladamente los resultados de la caracterización química del bagazo de caña de azúcar y de los residuos de fique.

Tabla 1. Análisis bromatológico de bagazo de caña de azúcar y de los residuos sólidos de fique.

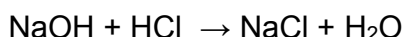
<b>Análisis</b>	<b>Bagazo de caña (%)</b>	<b>Residuos de fique (%)</b>
Fibra detergente ácido (FDA)	50.8	51.4
Fibra en detergente neutro (FDN)	73.7	48.4
Lignina	8.06	13.3
Celulosa (FDA - % Lignina)	42.7	38.1

## 6.2 AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

La lignina es el compuesto que le da el color pardo a las fibras vegetales, gracias a los grupos fenilpropílicos presentes en ésta. En la remoción de estas estructuras y al separarlas de la celulosa, fue necesario realizar un proceso de blanqueo, con la acción de un agente oxidante fuerte, de tal forma que se solubilizaran en medio básico. En el procedimiento experimental, al bagazo de caña de azúcar se le hizo tratamiento químico con una solución diluida de clorito de sodio  $\text{NaClO}_2$  (1%v/v) a temperatura ambiente, bajo agitación constante, hasta lograr un blanqueamiento del material, que indicó la remoción de la lignina.

Luego, las muestras fueron lavadas con abundante agua para eliminar las trazas de oxidante. Una vez lavado el material, se hidrolizaron en medio básico los carbohidratos que componen la hemicelulosa presentes en el material vegetal, con una solución de hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$  al 17.5% p/p, siguiendo el procedimiento desarrollado Moran y Col. (2008). En esta etapa del proceso fue necesario controlar el tiempo de la hidrólisis, para evitar la descomposición y solubilización de la celulosa por la acción de una base fuerte.

Posteriormente las muestras fueron neutralizadas con una solución diluida de  $\text{HCl}$  hasta pH neutro y se lavaron con abundante agua, para eliminar los residuos de  $\text{NaCl}$  formados en la neutralización.



Las muestras fueron secadas por liofilizado, proceso en el cual se enfriaron las muestras húmedas a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  y se sublimó el agua mediante alto vacío. No se realizó el secado por calentamiento para evitar la descomposición de las muestras por efectos de temperatura.

Al solubilizar la hemicelulosa, quedaron separadas las microfibras de celulosa, las cuales fueron debilitadas, criocongelándolas en nitrógeno líquido, y luego mediante impacto mecánico se obtuvieron las nanofibras. El rendimiento fue aproximadamente de 8%.

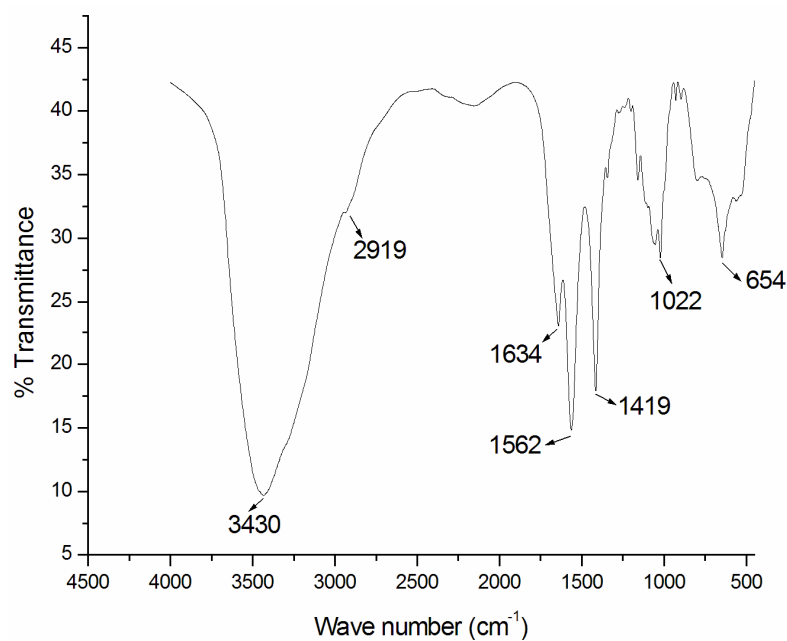
### 6.2.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS FIBRAS DE CELULOSA DE BAGAZO DE CAÑA

En la Figura 11, se muestran los espectros de infrarrojo del bagazo de caña de azúcar sin tratamiento químico (Figura 11a) y del bagazo de caña de azúcar tratado con oxidante fuerte ( $\text{NaClO}_2$ ) y solución alcalina (Figura 11b).

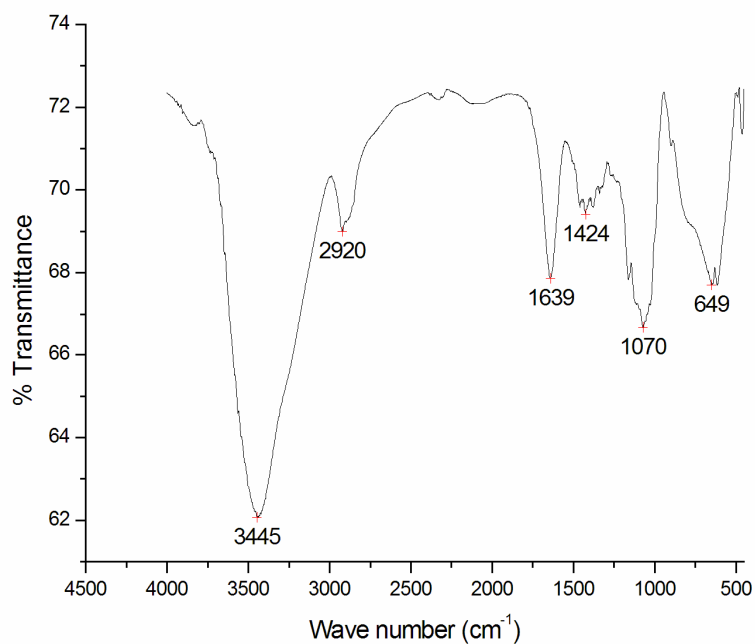
En la Figura 11a se observan señales características de los grupos funcionales de la lignina; a  $1562\text{ cm}^{-1}$  se observa la tensión  $\text{C}=\text{C}$  del esqueleto aromático y en  $1419\text{ cm}^{-1}$  la presencia de los grupos metoxilo ( $\text{CH}_3-\text{O}-\phi$ ), según lo reportado por Reddy y col, 2005. Estas dos señales desaparecen en el espectro de la figura 11b, después de que la muestra es sometida a tratamiento con  $\text{NaClO}_2$  y  $\text{NaOH}$ , lo que evidencia la eliminación de la lignina.

Asimismo, en las Figuras 11a y 11b se observan señales en  $1634\text{ cm}^{-1}$  y  $1639\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, producto de la flexión  $\text{O}-\text{H}$ , las cuales pueden ser atribuidas a moléculas de agua adsorbidas sobre la fibra, de acuerdo a lo reportado por Moran y Col (2008).

Por otra parte, en el espectro de la Figura 11a se observa un pico alrededor de  $2919\text{ cm}^{-1}$  asociado a la tensión  $\text{C}-\text{H}$  de los grupos alquil alifático ( $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ ) presentes en la celulosa y en la hemicelulosa, este pico es más intenso cuando la muestra es sometida a tratamiento con  $\text{NaClO}_2$  y  $\text{NaOH}$ , a causa de la eliminación total de lignina y a la presencia de celulosa en mayor porcentaje. Debido a que la estructura de la celulosa y la hemicelulosa son polisacáridos, es difícil por esta técnica ver diferencias significativas en la remoción de la hemicelulosa hidrolizada por tratamiento alcalino.



a. Bagazo de caña de azúcar sin tratamiento químico.



b. Bagazo de caña de azúcar tratado con oxidante fuerte y con solución alcalina

Figura 11. Espectros IR. a. Bagazo de caña de azúcar sin tratamiento químico, b. Bagazo de caña de azúcar tratado con oxidante fuerte y con solución alcalina

Con el objetivo de hacer una caracterización más completa de la estructura de las nanofibras de celulosa, provenientes del bagazo de caña de azúcar, se realizó un difractograma de rayos X a la muestra, como se observa en la Figura 12a, el cual fue comparado con un patrón de difracción de rayos X (Figura 12b) de una muestra de celulosa comercial micrométrica reportado por Moran y col. 2008).

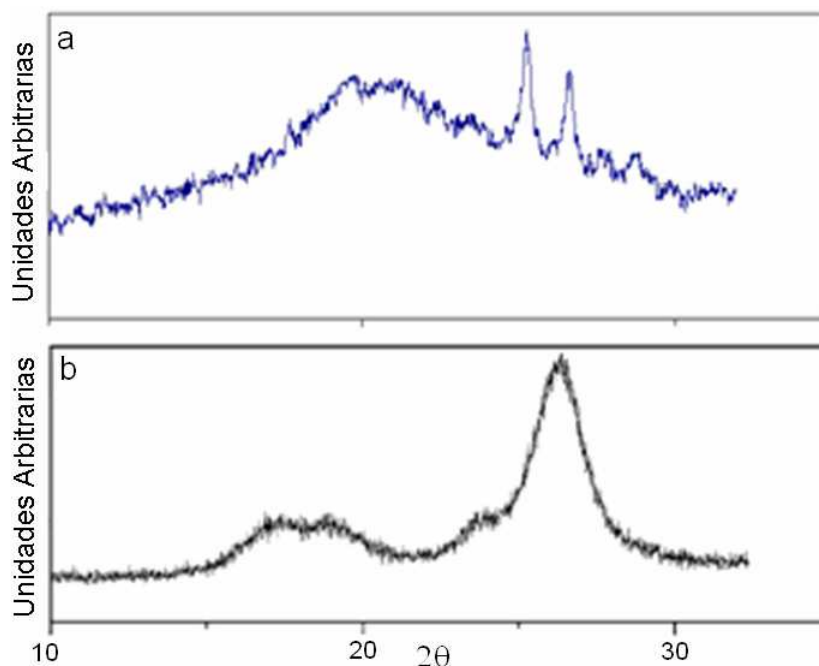


Figura 12. Difractogramas de rayos X. a) Nanofibras de celulosa obtenidas de bagazo de caña de azúcar. b) Patrón de difracción de microfibras de celulosa comercial tomado de Morán, y col., 2008.

En el difractograma de la celulosa cristalina mostrado en la Figura 12b, se puede observar una banda en el rango de  $18^\circ$  y  $20^\circ$  asociada a la fase amorfa del polímero natural debido al poco grado de ordenamiento en las cadenas de carbohidratos (Douglas, 2005) y un pico cercano a  $26^\circ$  perteneciente a fases estructurales con alto grado de empaquetamiento que de la celulosa comercial la cual tiene una celda unidad monoclinica con dimensiones  $a = 7.93\text{\AA}$ ,  $b=9.18\text{\AA}$ ,  $c = 10.34\text{\AA}$ ,  $\gamma = 117,3^\circ$  (Kolpak y Blackwell, 2002). Este mismo comportamiento se puede observar en el difractograma de la Figura 12a realizado a las nanofibras de celulosa obtenida del bagazo de caña, donde se aprecia claramente la zona amorfa entre  $18^\circ$  y  $20^\circ$  y dos picos bien definidos a  $26^\circ$  y  $27^\circ$  asociados a las

regiones cristalinas de la celulosa que han sido reportadas para la estructura de la celulosa regenerada por Takahashi y colaboradores (Takahashi y Matsunaga, 1991; Takahashi y col., 2004).

### **6.2.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE NANOFIBRAS OBTENIDAS A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.**

Las micrografías de las fibras obtenidas del bagazo de azúcar se muestran en la Figura 13, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

En la micrografía mostrada en la Figura 13a, tomada a una magnificación de 500X se observa una estructura fibrosa con presencia de capas exfoliadas que corresponden a las capas de las paredes primarias que presenta el bagazo de caña de azúcar sin tratamiento químico.

Luego de la remoción de la lignina por oxidación y posterior hidrólisis y de las hemicelulosas por hidrólisis mediante tratamiento químico con  $\text{NaClO}_2$  y  $\text{NaOH}$ , se observan muchas microfibrillas de celulosa separadas entre sí, como se muestra micrografía de la Figura 13b.

Para observar con más detalle la morfología de las microfibrillas de celulosa se muestra la micrografía de la Figura 13c, tomada a una magnificación de 1000X, donde se puede notar la separación entre ellas y a partir de estas micrografías se pudo comprobar que al remover la lignina y la hemicelulosa presente en el bagazo de caña de azúcar mediante la metodología utilizada, se logran individualizar las microfibrillas de celulosa.

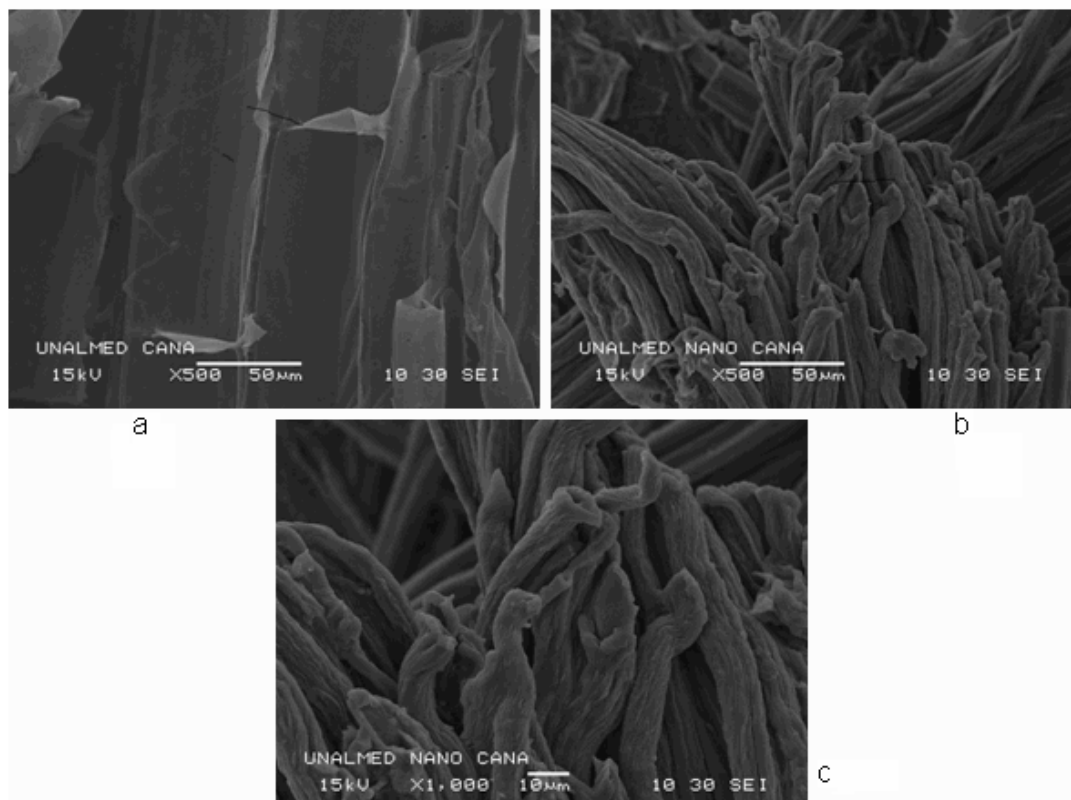


Figura 13. Micrografías SEM. a) Bagazo de caña sin tratamiento químico, b) Fibras de celulosa tratadas con  $\text{NaClO}_2$  y con Solución alcalina, c) Magnificación a 1000X de fibras de celulosa

A las muestras obtenidas después del tratamiento químico y mecánico se les realizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando como medio de contraste Acetato de uranilo radiactivo para poder observar las nanofibras de celulosa ya que son de material orgánico.

En la micrografía TEM de la Figura 14, se puede observar que las fibras sometidas a tratamiento químico seguido del tratamiento mecánico conllevó a la formación de nanofibras, cuyos diámetros no son homogéneos y oscilan entre 25 y 60 nm. Cabe anotar que las fibras presentan una longitud en la escala micrométrica.



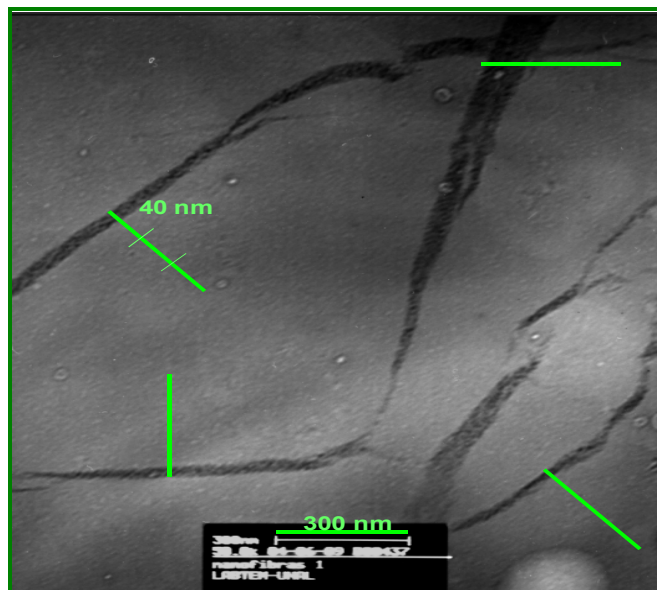


Figura 14. Micrografía TEM de nanofibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar.

### 6.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La Figura 15 muestra el TGA a las nanofibras aisladas, donde se observan claramente dos regiones. Una primera región que muestra una pérdida de masa a 100 °C de aproximadamente 7% p/p asociada a pérdida de agua por evaporación.

Se observa una segunda región con pérdida de masa del 68% de material que empieza a la temperatura de 303.5 °C hasta llegar a 377,7 °C, asociada a la descomposición de la celulosa, lo cual es un comportamiento similar al reportado por Moran y col., 2008, quienes describen la descomposición de la celulosa a partir de 303 °C.

El 20% de material que queda después de la descomposición térmica de la celulosa son cenizas como fósforo, calcio, entre otros materiales inorgánicos.

Estos resultados permiten deducir que las nanofibras de celulosa obtenidas pueden utilizarse como material de carga en la preparación de nanocompuestos, con polímeros termoplásticos como el polietileno o el

polipropileno, ya que su descomposición térmica empieza a temperaturas superiores a la de estos polímeros, por lo que soportaría los procesos de mezclado en estado fundido sin descomponerse.

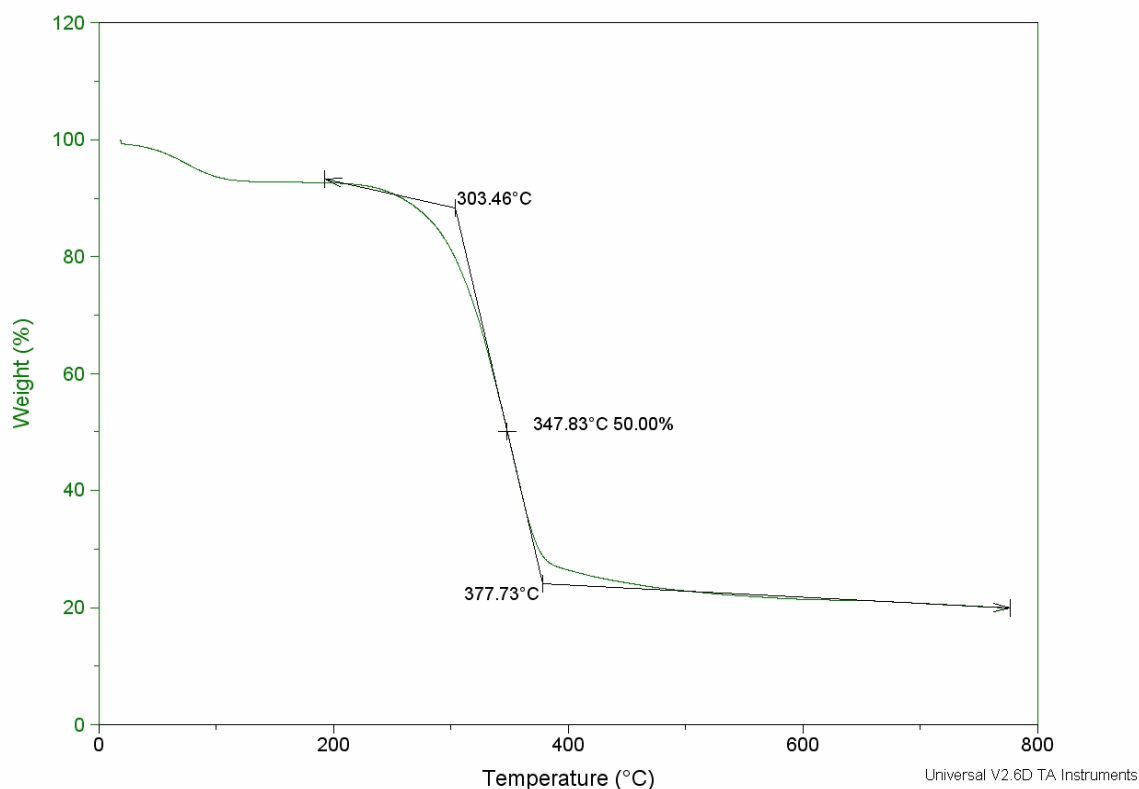


Figura 15. Análisis térmico (TG) de las nanofibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar

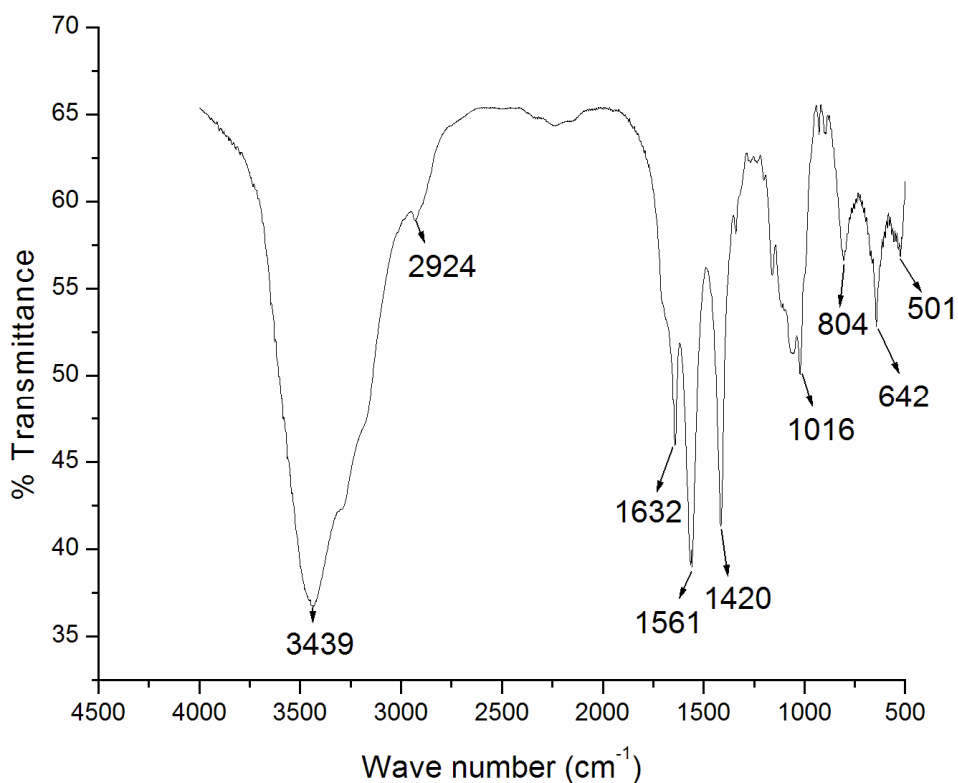
### 6.3 AISLAMIENTO DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE FIQUE

El aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique, se realizó en paralelo al aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar, utilizando el mismo protocolo. Las reacciones que ocurrieron en el proceso fueron las mismas. Cabe mencionar que no se observó ninguna variación de color, desprendimiento de calor u otra característica visible diferente a la que se observó en el aislamiento de nanofibras de celulosa a partir del bagazo de caña de azúcar. El porcentaje de rendimiento de obtención de nanofibras a partir de residuos de fique es

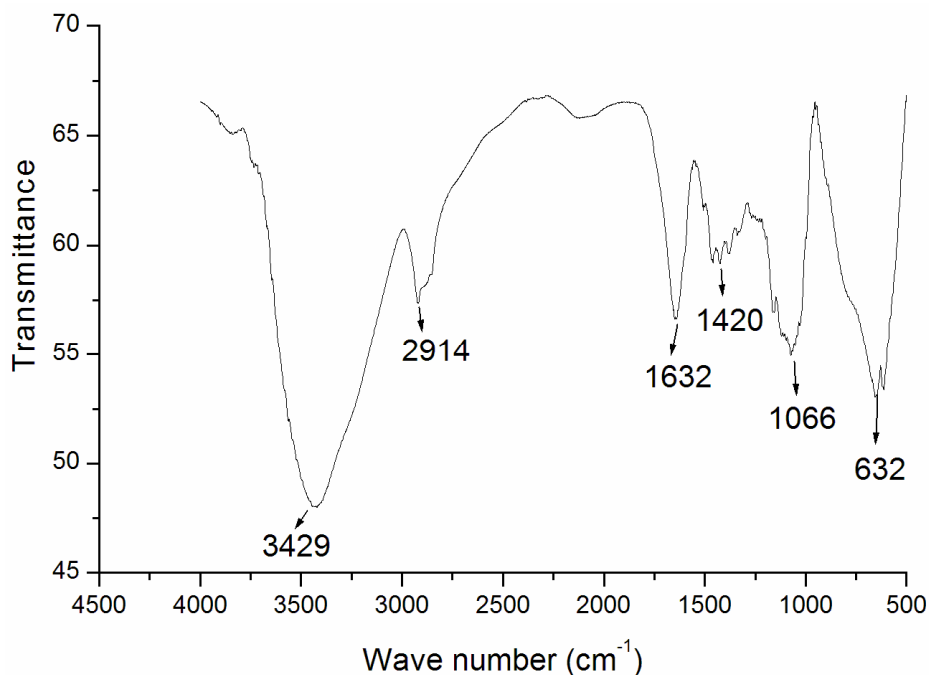
aproximadamente del 2%, debido a que se pierde gran cantidad de material en cada una de las etapas del tratamiento químico.

### 6.3.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS FIBRAS OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE FIQUE

Con el fin de hacer seguimiento al cambio estructural de los residuos sólidos del fique antes y después del tratamiento químico, se realizaron espectros de infrarrojo, mostrados en la Figura 16.



a. Residuos sólidos de fique sin tratamiento químico



b. Residuos sólidos de fique con tratamiento de oxidante fuerte y con solución alcalina

Figura 16. Espectros IR. a. Residuos sólidos de fique sin tratamiento químico, b. Residuos sólidos de fique con tratamiento de oxidante fuerte y con solución alcalina

En la Figuras 16a y 16b, se muestran los espectros de infrarrojo de los residuos sólidos de fique sin tratamiento químico y de los residuos sólidos de fique tratados con oxidante fuerte ( $\text{NaClO}_2$ ) y solución alcalina. En la figura 16a se observa la tensión  $\text{C}=\text{C}$  aromático y un pico intenso a  $1420\text{ cm}^{-1}$  característico de grupos  $\text{CH}_3\text{O}-\phi$  (metoxi) de la lignina, ambas señales desaparecen en la Figura 16b, por el tratamiento con  $\text{NaClO}_2$ , donde se da la oxidación de lignina y posterior hidrólisis, lo que evidencia la remoción de lignina.

En las Figura 16a y 16b se observa un pico alrededor de  $1632\text{ cm}^{-1}$ , producto de la flexión O-H, al igual que en las figuras 11a y 11b, pueden ser producto de la humedad de las muestras. Por otra parte, en el espectro de la Figura 16b se observa un pico alrededor de  $2920\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión C-H de los grupos alquílicos (H-C-H) presentes en la celulosa y

hemicelulosa; al igual que en 11b, la señal se presenta con mayor intensidad cuando la muestra es sometida a tratamiento alcalino, debido a la presencia de celulosa en mayor porcentaje.

En los análisis de difracción de rayos X se observó el mismo comportamiento descrito para las nanofibras obtenidas a partir de caña de azúcar, tal y como se describe en la sección 6.2.1.

### **6.3.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO**

Para el caso de las fibras obtenidas de los residuos sólidos de fique, se muestran en la Figura 17 las micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se observa claramente la epidermis rica en celulosa en las paredes primarias de los residuos de fique en formas de en la Figura 17a que. Al eliminar la lignina por oxidación de los compuestos fenilpropílicos presentes y posterior hidrólisis de la hemicelulosa, se puede observar una la separación entre las fibras de celulosa, ver Figura 17b. Por último en la Figura 17c, se observa con mayor detalle las microfibras de celulosa totalmente aisladas, a una magnificación de 1000X.

Al igual que en las micrografías tomadas al bagazo de caña de azúcar antes y después de los tratamientos químicos, estas micrografías del bagazo de fique permitieron comprobar que al remover la lignina y la hemicelulosa mediante la metodología utilizada, se logran individualizar las microfibrillas de celulosa, para luego obtener mediante tratamiento mecánico nanopartículas de celulosa.

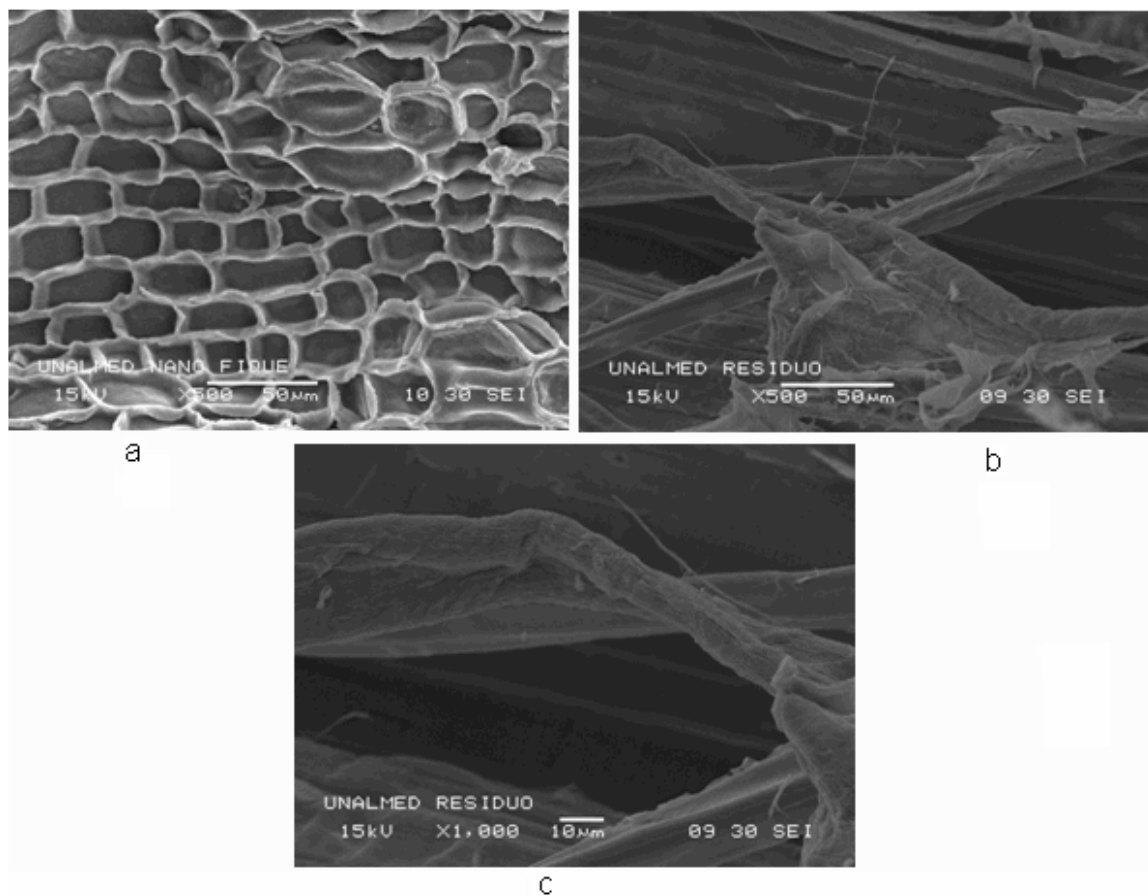


Figura 17. Micrografías SEM. a) Residuos de fique sin tratamiento químico, b) Fibras de celulosa tratadas con NaClO<sub>2</sub> y con Solución alcalina, c) Magnificación a 1000X de fibras de celulosa

Los diámetros de las nanofibras obtenidas a partir de residuos sólidos de fique se pueden observar en la micrografía mostrada en la Figura 18, tomada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM, que conlleva a deducir que las fibras poseen diámetros nanométricos, cabe mencionar que las fibras longitudinalmente son de escala micrométrica. Los diámetros no son homogéneos y oscilan entre 25 y 60 nm.

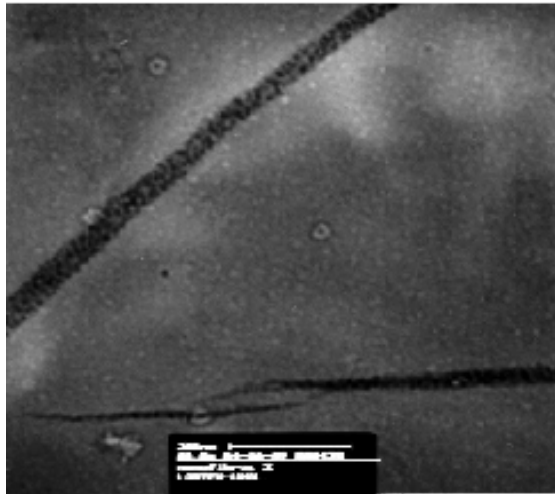


Figura 18. Micrografía TEM de nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos sólidos de fique.

### 6.3.3 ANÁLISIS TERMICO

Para observar la descomposición térmica del residuo agroindustrial de fique sin tratamiento, se realizó un análisis termogravimétrico, como se observa en la Figura 19.

En el TGA realizado se observan claramente 3 regiones donde se da una pérdida del material. En la primera región, se observa una pérdida de masa del material de un 10.58% a temperaturas inferiores a 100 °C, asociada a evaporación de agua presente en el residuo.

En una segunda región, se observa una pérdida de masa del 35.56 % que inicia en 180 °C y finaliza a 340 °C asociada a la descomposición de la lignina y hemicelulosa. Por último la descomposición de un 11.56% de la muestra entre 340 °C y 520 °C, asociada a la descomposición de la celulosa y de material inorgánico como fósforo y calcio presentes en la muestra. Las muestras obtenidas después del tratamiento químico y mecánico presentan el mismo comportamiento descrito en las nanofibras obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar.

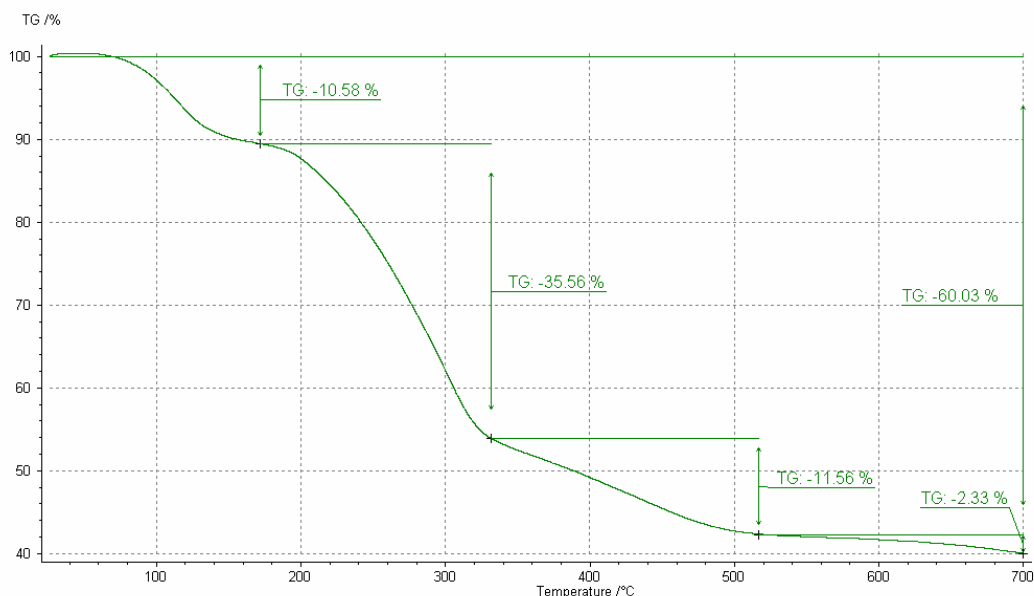


Figura 19. Análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos agroindustriales de fique

#### 6.4 NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS MEDIANTE EL MÉTODO EN ESTADO FUNDIDO DE PP CON NANOFIBRAS DE CELULOSA OBTENIDAS A PARTIR DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

Es importante mencionar que el método de fundido es aplicado a la mayoría de los polímeros, especialmente plásticos y con buenas propiedades de procesamiento, ya que facilita la dispersión de las nanopartículas en este caso de las nanofibras de celulosa en la matriz polimérica, evidenciándose en un efecto positivo en las propiedades del polímero final.

Investigadores como Suhara y col. (2007), han implementado esta técnica para preparar materiales compuestos y han logrado obtener materiales con una buena dispersión de las cargas dentro de las matrices poliméricas, gracias a que el polímero fundido presenta una fluidez que permite una mayor disposición espacial para que las cadenas interactúen sinérgicamente con el material de carga.



En este trabajo se prepararon nanocompósitos con nanofibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando bajos porcentajes de carga. En este caso se prepararon nanocompósitos al 1%, 3% y 5% en peso de nanofibras de celulosa obtenidas a partir del bagazo de caña de azúcar.

Debido a la poca cantidad de material que se obtuvo de nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos agroindustriales de fique, no se prepararon nanocompósitos con estas fibras.

Para preparar los nanocompósitos, el PP se fundió a 185 °C y se mezcló con los diferentes porcentajes de las nanofibras de celulosa previamente compatibilizadas. Los nanocompósitos obtenidos tenían un color café claro, en comparación al PP que presentaba un color blanco.

#### **6.4.1 AGENTE COMPATIBILIZANTE: POLYBOND ®**

##### **6.4.1.1 Ensayos mecánicos de los nanocompósitos**

Para efectos comparativos se realizaron pruebas mecánicas como resistencia a esfuerzos de tensión y módulos de elasticidad del PP, de los nanocompósitos al 1%, 3% y 5% utilizando polybond como agente compatibilizante. Para los ensayos se realizó una modificación a las normas ASTM D638; la longitud de la probeta fue de 80 mm y el espesor de 1.5 mm.

Los resultados experimentales con las respectivas desviaciones estándar se muestran en la Tabla 2. En esta tabla se observa que al adicionar 1% de nanofibras de celulosa sobre la matriz de PP no hay un cambio significativo en las propiedades mecánicas del polímero, sin embargo una adición de solo el 3 % en peso de las nanofibras, logra un aumento del módulo de elasticidad del PP en un 15% y un incremento del 7% en la resistencia a esfuerzos de tracción.

Finalmente, para la adición de 5% en peso de nanofibras se logra un aumento aun mas significativo de un 30% en el módulo de elasticidad, es decir de 1330 MPa a 1708 MPa y 15% en la resistencia a esfuerzos de tracción de 34.8 MPa a 40.1MPa, lo cual se puede explicar por el ordenamiento estructural de las nanofibras de celulosa, la dispersión y las interacciones químicas (fuerzas de Van der Waals) entre los grupos hidroxilos de la celulosa y el PP funcionalizando con grupos polares del

anhídrido maleico, se pueden corroborar con el análisis morfológico de estos materiales.

Debido a que las partículas presentan tamaño nanométrico existe una mayor dispersión y exposición de área superficial lo que permite una interacción con el polímero mejorando la disipación de la energía y por tanto un incremento en la rigidez del polímero que conlleva a incrementar en el modulo de young.

Tabla 2. Módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de PP y nanocompuestos al 1%, 3% y 5% en peso utilizando polybond.

Nanofibras de celulosa de Caña en PP (% p/p)	Módulo de Elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)
0	1330 ( $\pm 20.1$ )	34.8 ( $\pm 0.2$ )
1%	1359 ( $\pm 45.2$ )	35.9 ( $\pm 0.6$ )
3%	1522 ( $\pm 55.4$ )	37.1 ( $\pm 0.5$ )
5%	1708 ( $\pm 90.6$ )	40.1 ( $\pm 0.7$ )

#### 6.4.1.2 Caracterización morfológica de los nanocompuestos

Para estudiar la morfología de los nanocompuestos al 1% p/p, 3% p/p, 5% p/p y la dispersión de las nanofibras de celulosa con la matriz polimérica de PP, se realizaron micrografías SEM sobre la superficie de fractura de las probetas después de los ensayos mecánicos.

En la Figura 20, se pueden observar las micrografías 20a, 20b y 20c para los nanocompuestos al 1% p/p, 3% p/p, 5% p/p respectivamente. Para efectos comparativos, cada imagen fue tomada a una magnificación de 3600X y con zonas detalladas en los recuadros verdes a magnificación de 10000X. En todos los casos se observa zonas amorfas o, que corresponden a la matriz polimérica, sin que se puedan observar presencia de partículas diferentes a la matriz, lo que permite inducir que la dispersión de las nanofibras fue bastante homogénea, sin formación de aglomerados de nanofibras y se logró una buena compatibilización entre los grupos polares de la celulosa y el PP funcionalizado con anhídrido maleico.

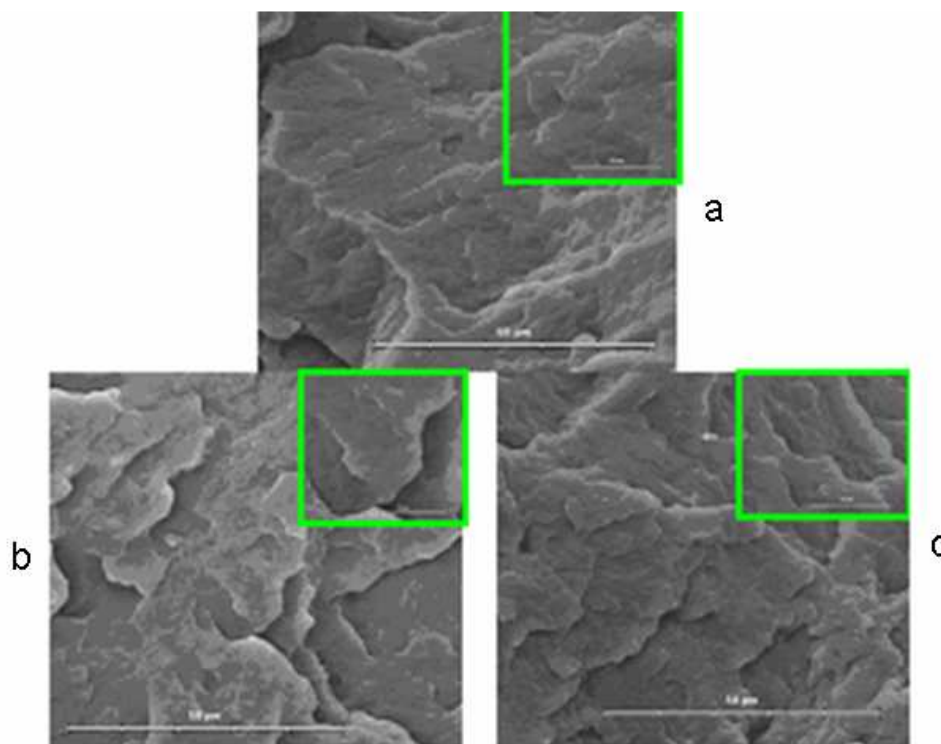


Figura 20. Micrografías SEM. a) nanocompósito 1% en peso, b) nanocompósito 3% en peso, c) nanocompósito 5% en peso  
 6.4.1.3 Caracterización térmica de los nanocompósitos

Para analizar el efecto de las nanofibras en la matriz polimérica en la Figura 21 se muestra los TGA del polímero puro y de los nanocompósitos. La pérdida de masa diferencial (%wt/°C) en función de la temperatura DTG se muestran en la Figura 22. El TGA del polímero puro (PP), muestra que la descomposición inicia a 444°C y persiste hasta 487°C, temperatura a la cual se descompone completamente. El máximo de pérdida de masa se alcanza a 470°C.

En los nanocompositos al 1 y 5% de nanofibras se presenta un desplazamiento en la temperatura inicial de descomposición a 457°C hasta descomposición completa a 487°C.

La temperatura máxima de descomposición de los nanocompositos corresponde a 476°C, es decir hay un desplazamiento de 6°C en la temperatura de máxima descomposición con respecto al polímero puro,

debido a que las partículas en este caso las nanofibras, inducen un efecto sinérgico que retardan unos grados la descomposición del material, infiriendo su uso como barrera térmica.

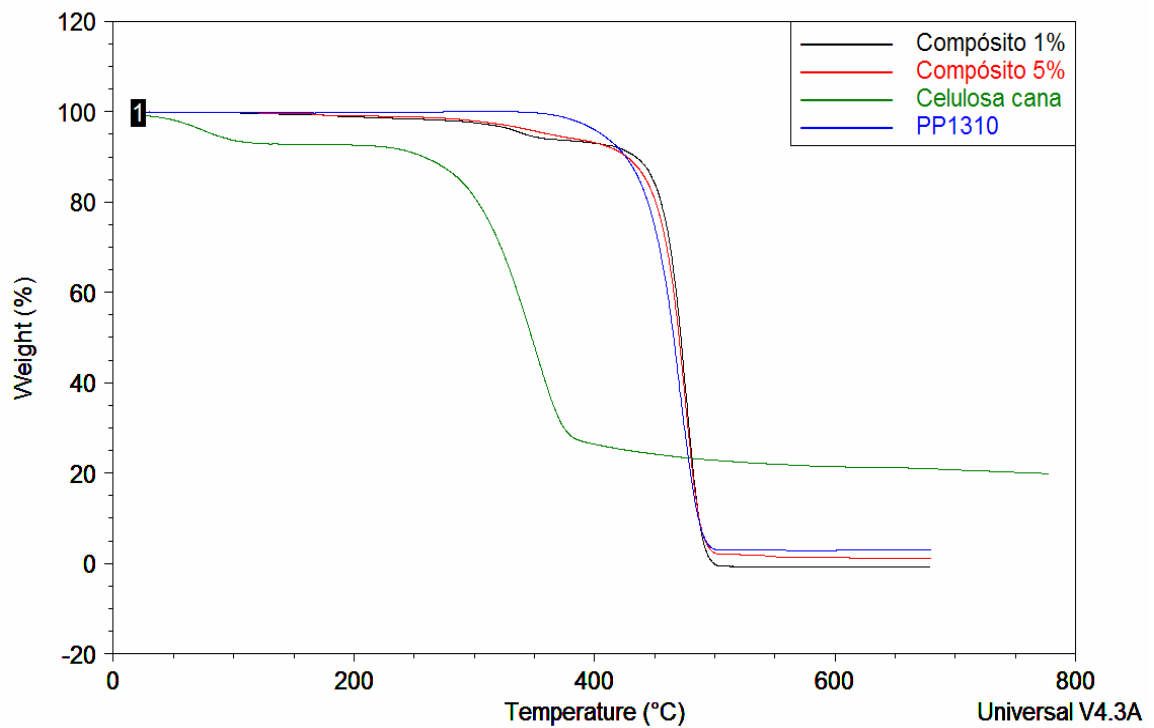


Figura 21. Análisis termogravimétrico del PP, de las nanofibras de celulosa y de los nanocompositos al 1 y 5%.

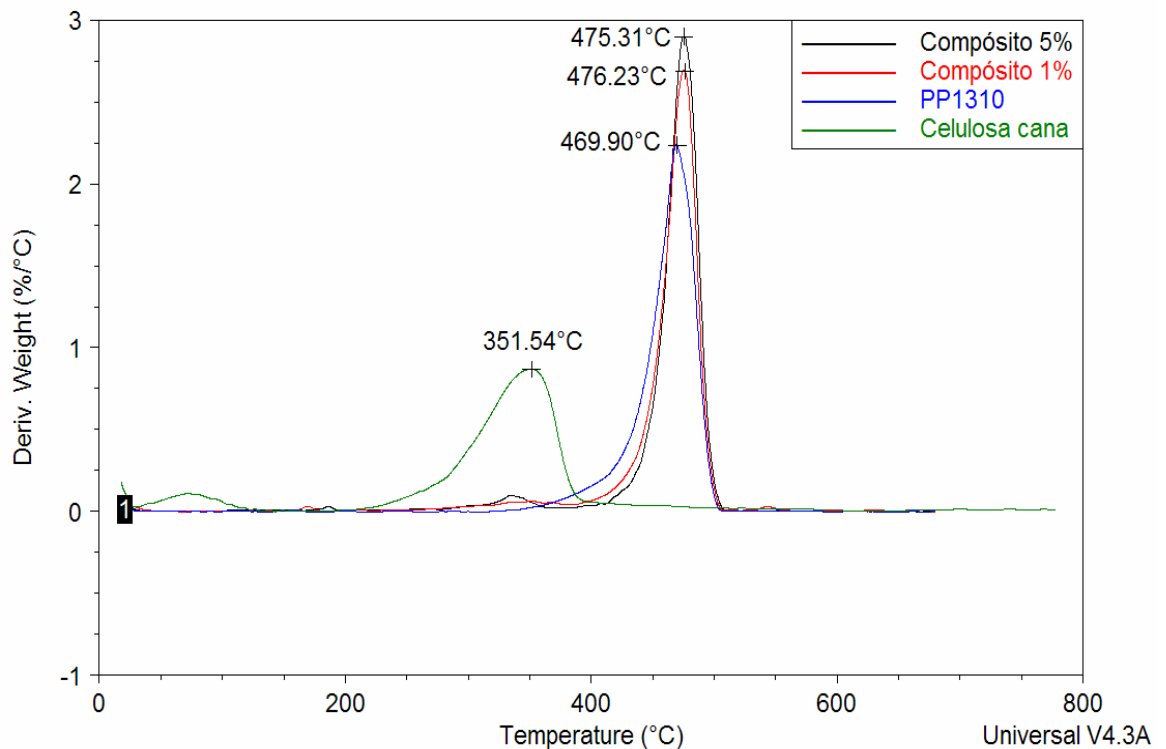


Figura 22. Pérdida de masa diferencial (%wt/°C) en función de la temperatura DTG.

## 6.4.2 AGENTE COMPATIBILIZANTE: ACIDO ITACÓNICO

### 6.4.2.1 Ensayos mecánicos de los nanocompuestos

Los oligómeros de PP funcionalizados con ácido itaconico, fueron sintetizados por el grupo de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Chile (Moncada y col., 2006). Los resultados experimentales obtenidos de las propiedades mecánicas como módulos de elasticidad y resistencia a esfuerzos de tracción el PP 1310 puro y PP 1310 reforzado con nanofibras de celulosa al 1% p/p, 3% p/p y 5% p/p compatibilizados con oligómeros de PP funcionalizados con ácido Itacónico se muestran en la Tabla 3.

Se puede observar que al adicionar 1% en peso de nanofibras de celulosa sobre la matriz de PP hay un cambio significativo en módulo de elasticidad del PP, ya que aumenta de 1330 MPa a 1507MPa, hay un incremento del 13% y en la resistencia a esfuerzo de tracción el incremento es del 10%, a

diferencia de cuando se usa el compatibilizante polybond, en el que no se observa ningún cambio. Se cree que la disposición de grupos polares presentes en el ácido itacónico permite mejorar las interacciones en la interfase polímero-nanofibras.

Al adicionar un 3% en peso de nanofibras a la matriz de PP se logra aumentar el modulo de elasticidad hasta llegar a 1578 Mpa, equivalene a un incremento en el nanocompósito del 20% y la resistencia a esfuerzos de tracción se incrementa en un 14%. Estos resultados se pueden explicar por el ordenamiento estructural de las nanofibras de celulosa, la buena dispersión y las interacciones químicas (fuerzas de Van der Waals) entre los grupos oxidrilos de la celulosa y el PP funcionalizado con grupos polares del anhídrido maleico. Para el caso, de adición del 5% en peso de nanofibras de celulosa sobre la matriz polimeriza de PP, se logra aumentar el modulo de elasticidad en un 24%, pero la resistencia a esfuerzos de tracción se mantiene igual a cuando de adiciona 3% en peso de nanofibras.

Tabla 3. Módulos de Elasticidad y resistencia a la tracción de PP puro de los nanocompósitos al 1% p/p, 3% p/p y 5% p/p compatibilizados con ácido Itacónico

Nanofibras de celulosa de Caña en PP (% p/p)	Modulo de Elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)
0	1330 ( $\pm 20.1$ )	34.8 ( $\pm 0.2$ )
1%	1507 ( $\pm 88.5$ )	35.9 ( $\pm 0.6$ )
3%	1578 ( $\pm 81.7$ )	37.1 ( $\pm 0.5$ )
5%	1642 ( $\pm 52.0$ )	40.1 ( $\pm 0.7$ )

#### 6.4.2.2 Caracterización morfológica de los nanocompósitos

Se estudió la morfología de los nanocompósitos al 1% p/p, 3% p/p, 5% p/p compatibilizados con ácido itacónico y la dispersión de las nanofibras de celulosa con la matriz polimérica de PP en las superficies de fractura. En la Figura 23 se observan las micrografías para los nanocompósitos al 1%, 3%, 5% en peso; cada imagen fue tomada a una magnificación de 3600X y con zonas detalladas con flechas verdes a magnificación de 10000X. Al observar la micrografía para el nanocompósito al 1% en la Figura 23a en la superficie de fractura, se puede notar que de la matriz polimérica amorfa sobresalen las

estructuras fibrosas longitudinales que presentan diámetros de aproximadamente 100 nm, cabe anotar que las fibras estaban inmersas dentro de la matriz.

Para los nanocompuestos al 3 % y 5 % en peso, se observa en las micrografías de la Figura 23b y 23c un comportamiento similar al mostrado por el nanocompuesto al 1%, permitiendo concluir que las nanofibras quedaron bien dispersas y el compatibilizante cumplió la función de generar interacciones debido a las fuerzas intermoleculares entre las nanofibras y la matriz de PP, logrando así el aumento considerable en las propiedades mecánicas de resistencia a esfuerzos de tracción y modulo de elasticidad.

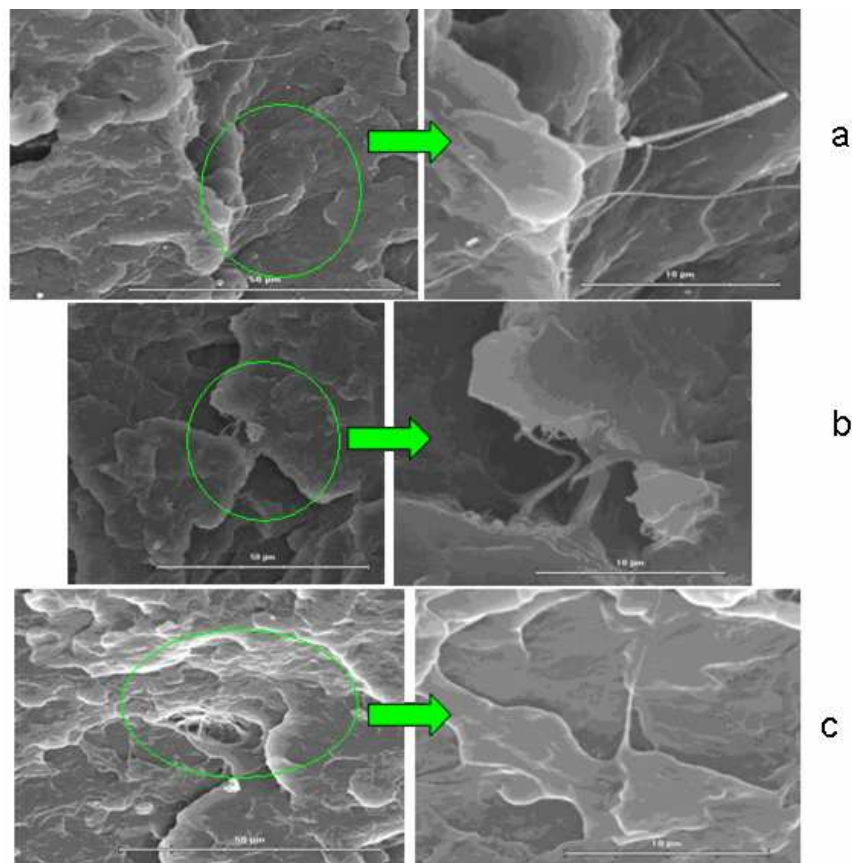


Figura 23. Micrografías SEM de nanocompuestos con ácido itacónico a) al 1% en peso itacónico, b) 3% en peso, c) 5% en peso.

## 6.5 NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN *in situ* DE PE CON NANOFIBRAS DE CELULOSA OBTENIDAS A PARTIR DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.

El método general para preparar nanocompósitos con polímeros sintéticos es por la técnica de fundido, sin embargo se pueden preparar por otros métodos, como es caso de la polimerización *in situ* sobre materiales de carga; este método se posee grandes ventajas, porque el nanocompósito se obtiene en una sola etapa, no se necesita la adición de material compatibilizante y se obtiene una buena distribución de las partículas en la matriz polimérica

### 6.5.1 ENSAYOS MECÁNICOS DE LOS NANOCOMPÓSITOS

Para efectos comparativos se realizaron pruebas mecánicas como resistencia a esfuerzos de tracción y módulos de elasticidad del PE y de los nanocompósitos con nanofibras de celulosa al 1% p/p, 3% p/p y 5% p/p. Los ensayos se en probetas de 30 mm de longitud y 0.4 mm de espesor.

Los resultados de módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de PE de los nanocompósitos con nanofibras de celulosa al 1% p/p, 3% p/p y 5% p/p se presentan en la Tabla 4, se observa que no hay ninguna variación significativa en las propiedades mecánicas de PE con la adición de nanofibras de celulosa en diferentes porcentajes, lo cual se esperaba debido a que la naturaleza del PE es totalmente apolar, mientras que la celulosa posee grupos funcionales polares, por lo que no se presentaron fuerzas de Van der Waals entre los componentes.

Tabla 4. Módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de PE y nanocompósitos de PE con nanofibras de celulosa al 1%, 3% y 5%

Nanofibras de celulosa de Caña en PE (%p/p)	Modulo de Elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)
0	612 (±13)	24 (±0.8)
1%	642 (±35)	25 (±0.4)
3%	754 (±41)	25 (±0.4)
5%	666 (±53)	24 (±0.3)



### 6.5.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE NANOCOMPÓSITOS

Para estudiar la morfología de los polímeros se realizaron micrografías SEM sobre la superficie de fractura de las probetas después de los ensayos mecánicos.

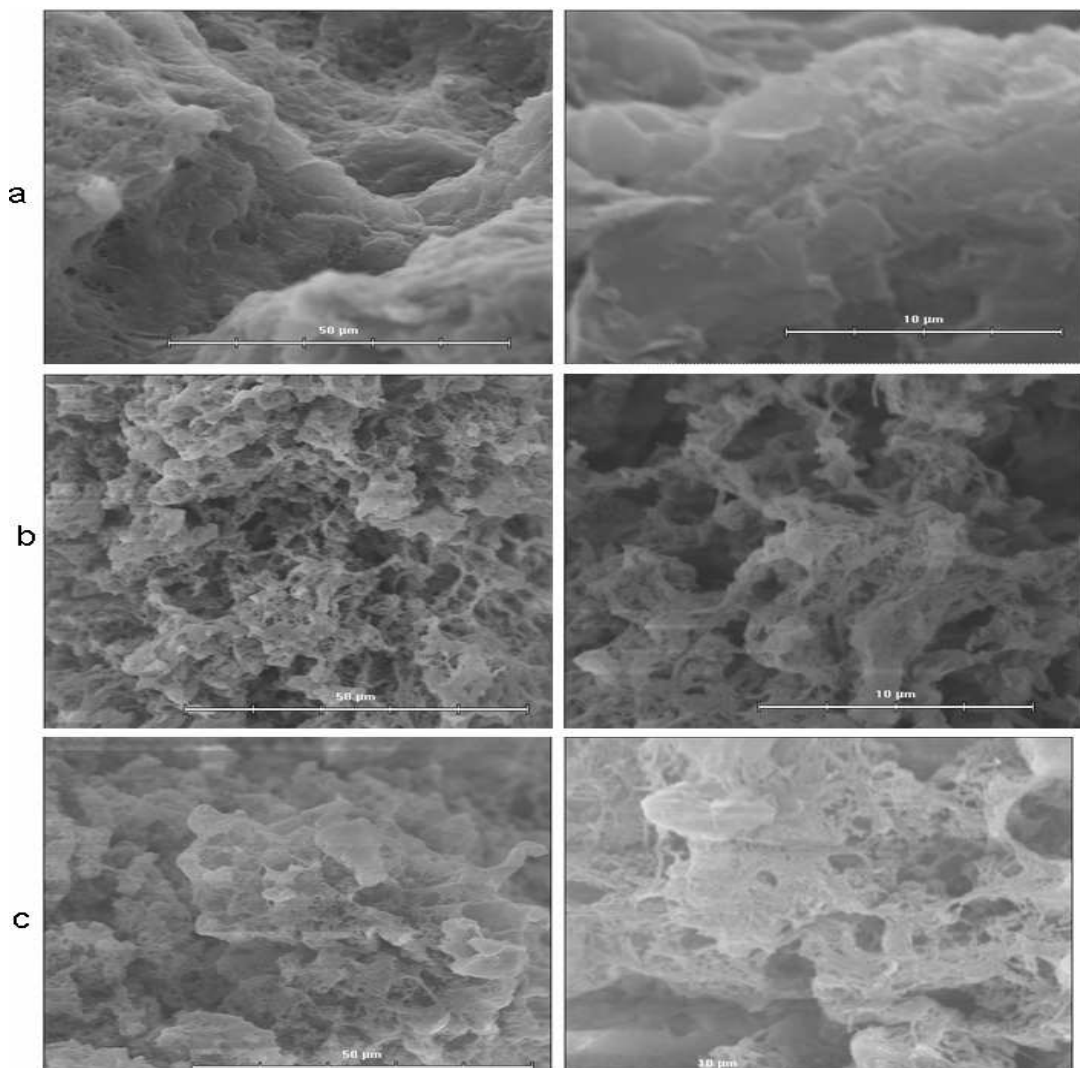


Figura 24. Micrografías SEM de los nanocompuestos entre PE y nanofibras de celulosa. a) nanocompuesto 1% p/p, b) nanocompuesto 3% p/p, c) nanocompuesto 5% p/p

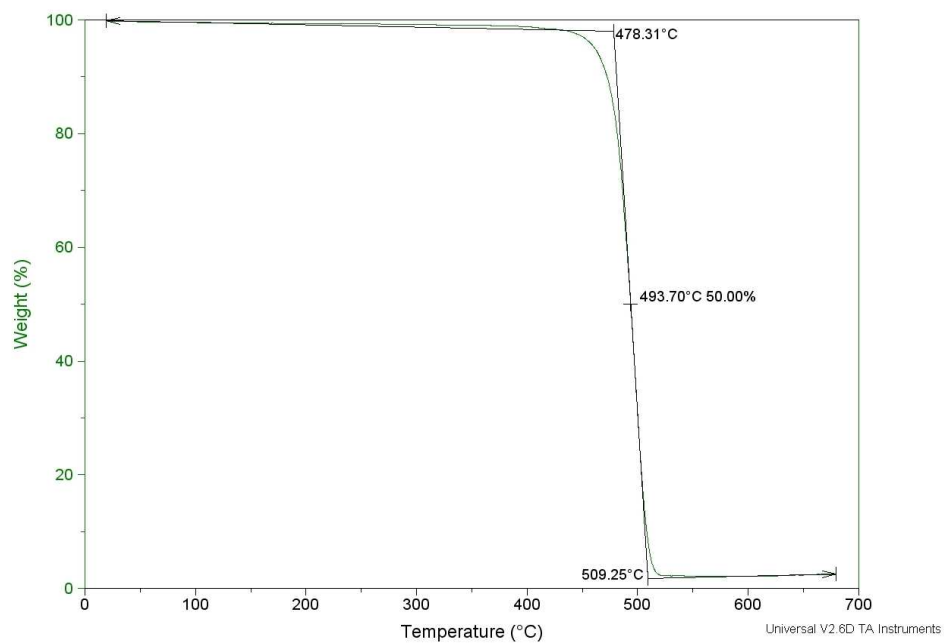
En la Figura 24, se pueden observar las micrografías para los nanocompuestos al 1%, 3% y 5% p/p respectivamente. Para efectos comparativos, a cada micrografía se hizo un mayor acercamiento. Las micrografías muestran que a medida que aumenta la cantidad de nanofibras presentes en los nanocompositos, la microestructura compacta va cambiando, observándose una apariencia disgregada. Una inspección visual de estos nanocompositos permite observar que el PE puro presenta una apariencia fibrosa mientras que el polímero obtenido en la presencia de las nanofibras de celulosa presenta las características de un polvo fino y homogéneo.

### **6.5.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS NANOCOMPÓSITOS**

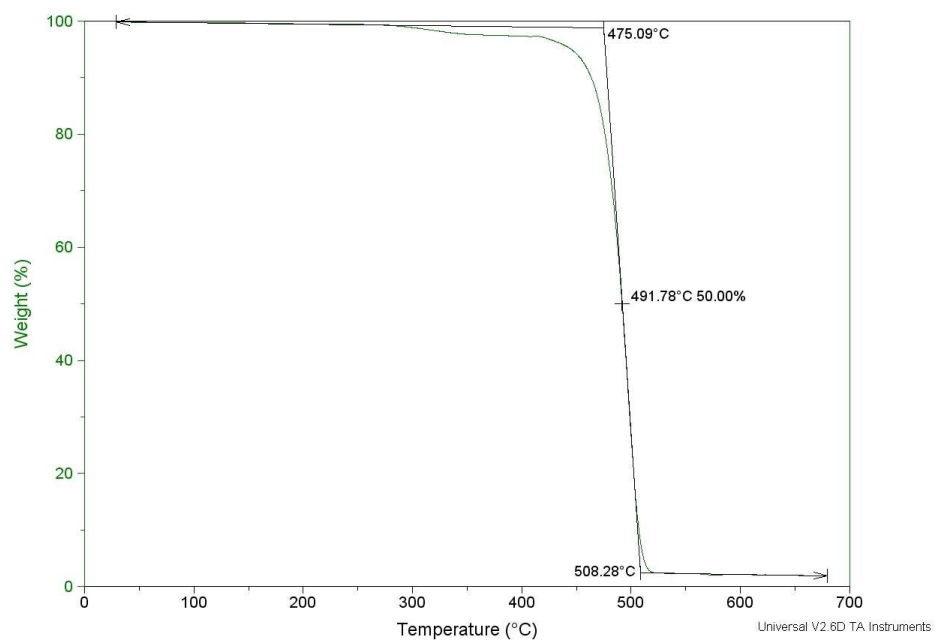
Al observar el TGA de la Figura 25a del nanocompuesto PE-nanofibras de celulosa al 1%, notamos que la descomposición se presenta en una sola etapa que inicia a los 478 °C hasta 509 °C, con una pérdida del 98%, además no se nota la presencia de las nanofibras de celulosa dentro de la matriz polimérica. La temperatura a la cual se degrada el 50 % del material, fue 493 °C.

Para el caso del nanocompuesto PE-nanofibras de celulosa al 5% en peso (ver Figura 25b), notamos que la descomposición se presenta en dos etapas, la primera etapa inicia aproximadamente a los 303 °C hasta 340 °C aproximadamente, con una pérdida de masa muy pequeña, alrededor del 5%, lo que se asume que es debido a la presencia de las nanofibras de celulosa dentro de la matriz polimérica de PE.

Entre las diferentes composiciones de los nanocompuestos no se observa desplazamiento de la temperatura inicial de descomposición, lo que permite deducir que la ausencia de interacciones en la interfase hace que los nanocompuestos presenten un comportamiento similar. A diferencia de cuando existen interacciones en la interfase se observa un desplazamiento tal y como se describe en la sección 6.4.1.3 para los nanocompuestos de PP.



a) TGA de nanocompósito PE-nanofibras de celulosa al 1% p/p



b) TGA de CompósitoPE-nanofibras de celulosa al 5% p/p

Figura 25. Análisis termogravimétricos (TGA). a) nanocompósito PE-nanofibras de celulosa al 1% p/p, b) CompósitoPE-nanofibras de celulosa al 5% p/p

## 7. CONCLUSIONES

Con base en los objetivos planteados se puso colcluir que se aislaron satisfactoriamente nanofibras de celulosa con diámetros entre 25 y 60 nm, a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, mediante tratamiento químico con oxidante y álcali seguido de tratamiento mecánico.

Para evitar la degradación de la celulosa durante el aislamiento mediante tratamientos químicos, se debe controlar cuidadosamente la hidrólisis de la hemicelulosa en álcalis, ya que si la concentración es alta, pueden ocurrir reacciones adversas, como la reducción de los polisacáridos de la celulosa y la pérdida de la cristalinidad.

Después de cada tratamiento químico es necesario neutralizar las muestras, lavarlas con abundante agua y secarlas mediante liofilizado para evitar la descomposición de las muestras por efecto de temperatura.

Debido al que los residuos agroindustriales de caña de azúcar poseen menor porcentaje de lignina que los residuos agroindustriales de fique, es más eficiente el proceso de aislamiento de nanofibras y más rentable económicamente debido al menor gasto de reactivo y tiempos de reacción.

La caracterización estructural de las nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar por espectroscopia infrarroja permitió corroborar la remoción de los compuestos fenilpropílicos que componen a la lignina, mediante la desaparición de los picos a  $1632\text{ cm}^{-1}$  característico de las señales C=C de compuestos aromáticos y a  $1430\text{ cm}^{-1}$  característico de las vibraciones  $\text{CH}_3\text{-O-}\phi$ .

La difracción de rayos X, permitió observar picos bien definidos a  $26^\circ$  y  $28^\circ$  en las nanofibras de celulosa obtenidas a partir del bagazo de caña de azúcar, típicos de las regiones cristalinas de la celulosa.

La técnica de SEM es apropiada para hacer un seguimiento del proceso de aislamiento de las nanofibras de celulosa, ya que a través de las micrográficas se observa la separación de las microfibrillas de celulosa cuando los tejidos

vegetales son sometidos a los tratamientos químicos para remoción de lignina y hemicelulosa.

Al adicionar 1% en peso de nanofibras de celulosa sobre la matriz de PP compatibilizada con Acido itacónico hay un incremento significativo en módulo de elasticidad del PP del 13% y en la resistencia a esfuerzo de tracción el incremento es del 10%, a diferencia de cuando se usa el compatibilizante polybond, en el que no se observa ningún cambio, posiblemente por que la disposición estereoquímica de grupos polares presentes en el ácido itacónico permite mejorar las interacciones en la interfase polímero-nanofibras.

El módulo de elasticidad del PP se pudo incrementar hasta en un 30% con la incorporación de 5% de nanofibras compatibilizadas con anhídrido maleico y en un 24 % con la incorporación de 5% de nanofibras compatibilizadas con ácido itacónico.

La resistencia a la tracción del PP se pudo incrementar hasta en un 15% con la incorporación de 5% de nanofibras compatibilizadas con anhídrido maleico y en un 14 % con la incorporación de 5% de nanofibras compatibilizadas con ácido itacónico.

Los nanocompuestos obtenidos mediante polimerización *in situ* de PE con nanofibras de celulosa obtenidas a partir del bagazo de caña de azúcar, no presentaron ninguna diferencia significativa con las propiedades mecánicas del PE en estado puro, debido a la incompatibilidad en las fases por la naturaleza química tan diferente.

## 8. RECOMENDACIONES

Como proyección a futuros trabajos de investigación para aislar nanofibras de celulosa a partir de tejidos vegetales y evaluar su capacidad de refuerzo en termoplásticos se recomienda:

Estudiar a fondo el mecanismo de reacción que da a lugar en el proceso de blanqueo de los tejidos vegetales (Oxidación de la lignina), que permita garantizar la eliminación de la lignina en proceso de aislamiento de nanofibras de celulosa.

Estudiar y estandarizar nuevas metodologías para aislar nanofibras de celulosa, con reactivos y procesos de bajo costo que permitan su producción a escala y puedan ser comercializadas.

Estudiar la capacidad de refuerzo de las nanofibras de celulosa obtenidas a partir del residuos agroindustriales de fique sobre matrices de PP y PE, preparando los nanocompuestos por la técnica de fundido y de polimerización *in situ* catalizada por metallocenos y compararla con la capacidad de refuerzo de las nanofibras de celulosa obtenidas a partir del residuos agroindustriales de la caña de azúcar.

Realizar cortes con microtomo sobre la superficie de fractura generada en los ensayos mecánicos de los nanocompuestos preparados con las nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos agroindustriales de caña de azúcar, para poder observar detalladamente por TEM la dispersión de las nanofibras en la matriz.

## REFERENCIAS

AJAYAN P, SCHADLER L. Nanocomposite science and technology. Ed. Wiley. USA. 2003: p. 35-52.

BHATNAGAR A, MOHINI S. Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced. En: Composites. Journal of Reinforced Plastics y Composites. 2005 (24): p.1259-1268.

BELELLI G., DAMIANI D., CASTELLAN J. Effect of a Lewis acid additive on active sites formation in zirconocene catalyst systems: a DFT study. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals. 2004 (208): p. 147-158

BUZEA C., BLANDINO P., ROBBIE K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. En: Biointerphases. 2007 (4): p. MR17-MR172

DOUGLAS D. Crystallography Of The Polymethylene : an inquiry into the structure of waxes Chain. Ed. Oxford Science University. USA. 2005: p. 171-184.

DOUGLAS R. Co-evolutionary scenarios: An application to prospecting futures of the responsible development of nanotechnology. En: Technological Forecasting & Social Change. 2009 (76): p. 1222-1239

DUFRESNE A. Mechanicals behaviour of Sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. En: Journal of Applied Polymer Science. 1997 (6): p. 1185-1194

EICHHORN S., BAILLIE C. Review current International research into cellulosic fibers on composites. En: Journal of Materials Science. 2001(36): p. 2107-2131.

GUEVARA J., ROJAS R., NARVAEZ N., QUIJADA R. Estudio del comportamiento catalítico de la homo y copolimerización de 1-octadeceno

con catalizadores metallocenos racemicos  $\text{Rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{Rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ . En: Boletín de la Sociedad Chilena de Química. 1999 (4): p. 497-504

GRIGORIOU A. Straw-wood composites bonded with various adhesive systems. En: Wood Science Technology. 2000 (34): p. 355-365.

HANSER H. Iniciación a la química de plásticos. Ed. Reverte. España. 1989: p. 62-70

HEPWORTH D. The Mechanical Properties of a Composite Manufactured from Non Fibrous Vegetable Tissue y PVA. En: Composites. Part A. 2000 (31): p. 283-285.

JENKIS R., SNYDER, R. Introduction to X-ray powder diffractometry. Ed. Wiley. USA. 1996: p. 58.

JOLIVET C. Les phénols de la lignine et le  $^{13}\text{C}$ , traceurs de l'origine des matières organiques du sol. En: Earth y Planetary Sciences. 2001 (333): p. 651-657.

KOLPAK F., BLACKWELL J. Determination of the Structure of Cellulose II. En: Macromolecules. 1976 (9): p. 273-278

KRUIS F. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. En: Journal Aerosol Science. 1998 (29): p. 511-535

MANIAS E. Nanocomposites: Stiffer by design. En: Nature Materials. 2007 (6): p. 9.

MACIA M. Las plantas de fibra. En: Revista Botánica Económica de los Andes Centrales. 2006: p. 370-384.



MASAYA K., NAOKI H., MAKOTO K. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. En: Macromolecules .1997 (30): p. 6333-6338.

MAYA J., SABU T. Biofibres and biocomposites. En: Carbohydrate Polymers. Vol 2008 (71), p. 343–364.

MIRAVETE A., CUARTERO J. Materiales Compuestos 03. Edit. Reverté. España 2004.

MOHANTY A. Biofibres, biodegradable polymers and biocompósitos: An overview. En: Macromolecular Materials and Engineering. 2000 (1): p. 276-277.

MOHANTY A. Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: Influence of surface modifications and novel powder impregnation processing. En: Journal of Adhesion Science and Technology. 2002 (16): p. 999–1015.

MOHINI S, ALEMDAR A. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. En: Bioresource Technology. 2008 (99): p. 1664-1671.

MONCADA E., QUIJADA R., LIEBERWIRTH I., YAZDANI M. Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites. En: Macromolecules Chemistry and Physics. 2006 (207): p. 1376-1386.

MONCADA E., QUIJADA R., RETUERT J. Comparative Effect of Metallocene and Ziegler-Natta Polypropylene on the Exfoliation of Montmorillonite and Hectorite Clays to Obtain Nanocomposites. En: Journal of Applied Polymer Science. 2007 (103): p. 698–706.

MORÁN J., ALVAREZ V. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. En: Cellulose. 2008 (15): p. 149–159.

REDDY N., YANG Y. Structure and properties of high quality natural cellulose fiber from cornstalks. En: Polymers 2005 (46): p. 5494–5500

SALAS P., MONDRAGÓN I. Influencia del Compatibilizante sobre las Propiedades Mecánicas en Aleaciones de PA/PP. En: Anales de Mecánica de La Fractura 2005 (22): p. 459 – 463.

SMITH W. Fundamentos de la Ciencia y la Ingeniería de los Materiales. Ed. McGraw Hill. México 2006.

SUHARA P, MOHINI S. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. En: Composites Part A. 2007 (38): p.1445–1454.

SUN R. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. En: Carbohydrate Polymers. 1996 (29): p. 325-331.

TAKAHASHI N, IKUYO M., KOICHI H. All-Cellulose Composite. En: Macromolecules. 2004 (37): p. 7683-7687.

TAKAHASHI Y., MATSUDA, H. Cristal Structure of Natival Structure. En: Macromolecules. 1991 (24): p. 3968-3969.

WANG B., MOHINI S. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. Composites Science and technology. 2007 (67): p. 2521-2527.

XIAOJUAN S., LINFENG G., YIMIN W. Preparation and study of polypropylene/polyethylene terephthalate composite fibres. En: Composites Science and Technology. 2008 (68): p. 2943–2947.

YACAMAN M., REYES, J. Microscopía electrónica, una visión del microcosmos. En: Fondo de cultura económica, México. 1995, p. 25-38.

ZHANG L., Webster J. Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration En: Nano Today. 2009 (4): p. 66-80

ZHANG S,. SUN D. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. En: Surface and Coatings. Technology. 2003 (167): p. 113–119.

Centro de Investigación de la Caña de Azúcar en Colombia, CENICAÑA.  
< [http://www.cenicana.org/publicaciones/info\\_anual/informe\\_anual.php](http://www.cenicana.org/publicaciones/info_anual/informe_anual.php) >

Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia.  
< [http://www.minagricultura.gov.co/06docypresent/06\\_boletines.aspx](http://www.minagricultura.gov.co/06docypresent/06_boletines.aspx) >